Kinetische Untersuchungen zur alkalischen Solvolyse des α-Pyrons und einiger Derivate mittels eines computergesteuerten Diodenarray-UV-Spektrometers

Inauguraldissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Ralf Kaufmann
aus Rheinhausen

Düsseldorf
1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Kinetische Untersuchungen zur alkalischen Solvolyse des α-Pyrons und einiger Derivate mittels eines computergesteuerten Diodenarray-UV-Spektrometers.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Ralf Kaufmann

aus Rheinhausen

Düsseldorf

1987

1. Berichterstatter : Prof. Dr. H.-H. Perkampus
2. Berichterstatter : Prof. Dr. H. Kleindienst

Tag der mündlichen Prüfung : 10. Juli 1987

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0031

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1985 bis April 1987 im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und sein großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.
Herrn Prof. Dr. H. Kleindienst möchte ich für die Diskussion der Reaktionsmechanismen danken.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung	1
1.1	Einführung	1
1.2	Vorkommen und Bedeutung der α-Pyrone	2
1.3	Synthesewege der α-Pyrone	3
1.4	Reaktionen der α-Pyrone	5
1.4.1	Reaktionsverhalten der α-Pyrone gegenüber Nukleophilen	5
1.4.2	Kinetik der Solvolyse von α-Pyronen	7
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Grundlagen der formalen Kinetik	8
2.2	Zusammenhang zwischen Konzentration und Meßgröße	10
2.3	Bestimmung der linear unabhängigen Reaktionen	11
2.3.1	Numerische Matrixranganalyse	12
2.3.2	Graphische Matrixranganalyse	13
2.3.2.1	E- und ED-Diagramme	15
2.3.2.2	EDQ-Diagramme	16
2.3.2.3	EDQDQ-Diagramme	18
2.4	Zeitgesetze und geschlossene Auswerteverfahren	19
2.4.1	Einheitliche Reaktionen	19
2.4.1.1	Reaktionen erster Ordnung	20
2.4.1.1.1	Auswertung nach Swinbourne	21
2.4.1.1.2	Auswertung nach Guggenheim	22
2.4.1.1.3	Auswertung durch formale Integration	23
2.4.1.2	Reaktionen zweiter Ordnung	26
2.4.1.2.1	Auswertung nach Roseveare	26
2.4.1.2.2	Auswertung nach Sturtevant	27
2.4.1.2.3	Auswertung durch formale Integration	27
2.4.2	Folgereaktionen	28
2.4.2.1	Zweistufige Folgereaktionen	29
2.4.2.2	Dreistufige Folgereaktionen	30
2.4.2.3	Folgereaktionen mit reversiblen Schritten	33
2.5	Numerische Auswertungsverfahren	34
2.5.1	Numerische Differentiation	34
2.5.2	Numerische Integration	35
2.5.3	Optimierungsverfahren	36
2.5.3.1	Verfahren nach Gauss-Newton (Newton-Raphson)	36
2.5.3.2	Verfahren nach Nelder-Mead (Simplex-Verfahren)	37
2.5.3.3	Weitere Optimierungsverfahren	38
2.6	Ermittlung von Intermediatspektren	38
2.6.1	Experimentelle Bestimmung mit Hilfe der HPLC	39
2.6.2	Extrapolation über E-Diagramme	40
2.6.3	Berechnung aus den Reaktionsspektren	40
2.7	Gliederung der kinetischen Analyse einer spektralphotometrisch verfolgten Reaktion	44
2.8	Schnelle Reaktionen	48
2.8.1	Continuous-Flow	49
2.8.2	Stopped-Flow	49
2.8.3	Relaxationsverfahren	51

		Seite
3	Protolysegleichgewichte	52
3.1	Gleichgewichte in Alkohol-Puffer-Gemischen	52
3.2	Bestimmung der Alkoholatkonzentration	55
3.2.1	Elektrochemische Bestimmungsmethoden	55
3.2.2	Spektroskopische Bestimmungsverfahren	56
3.2.2.1	Kopplung mit einem Indikatorgleichgewicht	56
3.2.2.2	Henderson-Hasselbach'sche Gleichung	57
3.2.2.3	Berechnung des Gesamtalkaligehaltes	59
3.2.2.4	Berechnung der Alkoholatkonzentration	60
4	Experimenteller Teil	62
4.1	Aufbau des kinetischen Arbeitsplatzes	62
4.1.1	Geeignete Spektrometer zur Verfolgung schneller Reaktionen	63
4.1.1.1	Rapid-Scan-Spektrometer	64
4.1.1.2	FT-UV-Spektrometer	65
4.1.1.3	Diodenarray-Spektrometer	67
4.1.1.4	Kopplung mit einer Stopped-Flow-Anlage	70
4.1.2	Übersichtsbild der Meßapparatur	71
4.2	Computerprogramm 'KINETIK'	72
4.2.1	Schematische Darstellung des Programms	74
4.2.2	'KINTRANS' - Übertragung von Meßdaten von PE 7500	75
4.2.3	'SPECTRANS' - Übertragung von Spektren von PE 7500	76
4.2.4	'KINDAT' - Datenaufnahme und -simulation	76
4.2.5	'KINRECH' - geschlossene Auswertungsverfahren	78
4.2.6	'KINOPT' - Auswertung durch Optimierung	80
4.2.7	'KINSPEC' - Spektrendarstellung und -bearbeitung	82
4.2.8	'KINZEICH' - Auswertung kinetischer Diagramme	84
4.2.9	'KINKORR' - Korrelation der einzelnen Messungen	86
4.3	Anwendung auf synthetisierte Daten	88
4.4	Chemikalien und Lösungsmittel	88
4.5	Durchführung der Messungen	89

		Seite
5	Ergebnisse	91
5.1	Fehlerbetrachtungen	91
5.2	Reaktionen von α-Pyron	95
5.2.1	Alkalische Hydrolyse von α-Pyron	95
5.2.2	Alkalische Solvolyse von α-Pyron in Methanol-Puffer-Gemischen	100
5.2.3	Alkalische Solvolyse von α-Pyron in Gemischen aus Puffern mit anderen Alkoholen	105
5.2.4	Alkalische Solvolyse von α-Pyron in Gemischen aus Puffern mit dipolar-aprotischen Solventien	106
5.3	Reaktionen von Cumalinsäure	107
5.3.1	Alkalische Hydrolyse von Cumalinsäure	107
5.3.2	Alkalische Solvolyse von Cumalinsäure in Methanol-Puffer-Gemischen	112
5.3.3	Alkalische Solvolyse von Cumalinsäure in Ethanol-Puffer-Gemischen	117
5.3.4	Alkalische Solvolyse von Cumalinsäure in Gemischen aus Puffern mit höheren Alkoholen	122
5.3.5	Alkalische Solvolyse von Cumalinsäure in Gemischen aus Puffern mit dipolar-aprotischen Solventien	122
5.4	Reaktionen von Isodehydracetsäure	123
5.4.1	Alkalische Solvolyse von Isodehydracetsäure in Ethanol-Wasser-Gemischen	123
5.4.2	Alkalische Solvolyse von Isodehydracetsäure in Gemischen aus Wasser und organischen Solventien	126
6	Diskussion der Ergebnisse	127
6.1	Sterisch ungehinderte α-Pyrone	127
6.1.1	Lösungsmitteleinflüsse	128
6.1.1.1	Dipolar-aprotische Lösungsmittel	129
6.1.1.2	Lösungsmittel mit alkoholischen Komponenten	129
6.1.2	Substituenteneinflüsse	134
6.1.3	Reaktionsmechanismen	136
6.1.3.1	Alkalische Hydrolyse von α-Pyron	136
6.1.3.2	Alkalische Solvolyse von α-Pyron	137
6.1.3.3	Alkalische Hydrolyse von Cumalinsäure	138
6.1.3.4	Alkalische Solvolyse von Cumalinsäure	139
6.2	Sterisch gehinderte α-Pyrone	140
6.2.1	Lösungsmitteleinflüsse	140
6.2.2	Mechanismus der alkalischen Hydrolyse von Isodehydracetsäure	141

UNIV. LEIDEN BIBL.

		Seite
7	Zusammenfassung	142
8	Anhang	144
8.1	Verfahren zur Lösung der kinetischen Differentialgleichungssysteme	144
8.2	Zusammenstellung der im Programm verwendeten Reaktionssysteme	145
8.3	Tabellen der Meßergebnisse	147
8.3.1	Reaktionen von α-Pyron	147
8.3.1.1	Hydrolyse von α-Pyron	147
8.3.1.2	Solvolyse von α-Pyron in Methanol-Puffer-Gemischen	149
8.3.2	Reaktionen von Cumalinsäure	151
8.3.2.1	Hydrolyse von Cumalinsäure	151
8.3.2.2	Solvolyse von Cumalinsäure in Methanol-Puffer-Gemischen	153
8.3.2.3	Solvolyse von Cumalinsäure in Ethanol-Puffer-Gemischen	155
8.3.3	Solvolyse von Isodehydracetsäure in Ethanol-Puffer-Gemischen	157
8.4	UV-Spektren der Reaktionskomponenten	159
8.5	Verzeichnis der Abbildungen	170
8.6	Literaturverzeichnis	174

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen

1. Kinetik

A	Frequenzfaktor nach Arrhenius
A ... D	Stoffe A .. D in allgemeiner Formulierung
$[A]_0$, $[A]_\infty$	Konzentrationen des Stoffes A zur Zeit t = 0 bzw. t = ∞
E_A	Aktivierungsenergie nach Arrhenius
I	Ionenstärke
k	Geschwindigkeitskonstante in allgemeiner Formulierung
$M(t)$	zeitabhängige physikalische Meßgröße
q_j, Q_j	zeitunabhängige Meßgrößen
x_i	Reaktionslaufzahlen
t	Zeit
T	absolute Temperatur

2. Thermodynamik

$\Delta H^{\ddagger}$	Aktivierungsenthalpie
$\Delta S^{\ddagger}$	Aktivierungsentropie
R	allgemeine Gaskonstante
μ_i	Stoffkonstante
ν_i	stöchiometrische Koeffizienten
pH	pH-Wert
K	Dissoziationskonstante in allgemeiner Formulierung
pK	negativer dekadischer Logarithmus einer allgemeinen Dissoziationskonstanten
pK_w	Ionenprodukt des Wassers

3. Spektroskopie

ε	Extinktionskoeffizient
A	Extinktion bei einer definierten Wellenlänge
$A(t)$	zeitabhängige Extinktion bei einer definierten Wellenlänge
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

4. Informatik

ASCII	American Standard Code for Information Interchange, Norm für die Zugehörigkeit von Ordnungszahlen zu den Zeichen
Baud	Übertragungsgeschwindigkeit der Datenübertragung in Byte s^{-1}
kB	KiloByte = 1024 Byte Maßeinheit für den Speicherplatz
RAM	Random Access Memory, Speicher mit wahlfreiem Zugriff

5. Sonstige Abkürzungen

m	Steigung einer Ausgleichsgeraden
a	Ordinatenabschnitt einer Ausgleichsgeraden
Korr	Korrelationskoeffizient einer Ausgleichsgeraden

1 Einleitung

1.1 Einführung

In einer vorangehenden Arbeit [1] sind erste Untersuchungen zur Kinetik der Solvolyse von Cumalinsäure durchgeführt worden. Mit den dabei zur Verfügung stehenden experimentellen und numerischen Methoden war es allerdings nur möglich festzustellen, daß es sich um eine mehrstufige Folgereaktion handeln muß. Es ist daher Zielsetzung dieser Arbeit, mit verbesserten Methoden den Reaktionsverlauf aufzuklären und Informationen über die Struktur der Intermediate zu bekommen.

Bei der Cumalinsäure handelt es sich um 2-Oxopyran-5-carbonsäure, d.h. grundlegendes Strukturelement ist der α-Pyron-Ring. Es liegt also nahe, die Cumalinsäure im Zusammenhang mit ihrem Stammkörper α-Pyron (bzw. 2-Oxopyran) zu betrachten. Um zudem sterische Einflüsse zu berücksichtigen, die durch Ringsubstituenten hervorgerufen werden können, ist als weitere Vergleichssubstanz Isodehydracetsäure - 4.6-Dimethyl-2-Oxopyran-5-carbonsäure - herangezogen worden.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen konzentriert sich dabei auf eine spektralphotometrische Verfolgung der Reaktion. So kann basierend auf einem rein spektroskopischen Meßverfahren eine chemische Reaktion aufgeklärt werden, da das Reaktionsspektrum Informationen über die Einzelkomponenten enthält, während deren spektrales Verhalten Rückschlüsse auf ihre Struktur erlaubt. Mit modernen numerischen Methoden sollen allein aus den Reaktionsspektren alle Parameter der Reaktion - d.h. neben dem Rang der Reaktion und den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zum ersten Mal auch die UV-Spektren der Reaktanten - erhalten werden.

1.2 Vorkommen und Bedeutung der α-Pyrone

Das Grundstrukturelement der α-Pyrone stellt der in der Natur häufig vorkommende α-Pyran- bzw. [2H]-Pyranring dar [2 - 7]. Daher sind die α-Pyrone im weitesten Sinn mit allen Substanzen verwandt, die den heterocyclischen Pyranring in ihrem Molekül enthalten.

Viele physiologisch aktive Substanzen [2, 8, 9, 10] enthalten als Strukturelement einen α-Pyron-Ring. Dazu zählt neben einzelnen substituierten α-Pyronen [11] wie z.B. Hispidin (4-Hydroxy-(3',4'-dihydroxy-)-styryl-pyran-2-on), Kawain (5.6-Dihydro-4-methoxy-6-styryl-pyran-2-on), Paracotoin (6-Piperonyl-pyran-2-on) und Yangonin (4'-Methoxy-6-styryl-pyran-2-on) mit antibiotischen bzw. fungiziden Eigenschaften die große Gruppe der Bufadienolide [2, 8, 12]. Diese teils in Pflanzen - wie z.B. Scillarenin - und teils in Krötensekreten - wie z.B. Bufotalin und Cinobufagin - enthaltenen Giftstoffe bestehen analog zu den Cardenoliden aus einem Steroidskelett, das im Unterschied dazu statt eines α,ß-ungesättigten γ-Lactonringes einen α-Pyronring als Substituenten besitzt. Zudem treten die Krötengifte der Steroidreihe nicht als Glykoside in der Natur auf. Genau wie die Cardenolide werden die Bufadienolide zur Behandlung von Herzkrankheiten eingesetzt.

Von praktischem Interesse sind die α-Pyrone zudem als Zwischenstufen bei der Synthese z.B. von Colchicin und Barrelen [8].

Seit ihrer Entdeckung [13 - 16] stellen die α-Pyrone eine vielfältig untersuchte Substanzklasse dar. Es sind sowohl Untersuchungen über die Bildung als auch über die Reaktionen der vom α-Pyron abgeleiteten Derivate durchgeführt worden [17 - 27].

1.3 Synthesewege der α-Pyrone

Zur Synthese von α-Pyronen sind eine Reihe von Methoden geeignet. Während sich eine Synthesestrategie die enge strukturelle Beziehung des Pyronringes zu den natürlich vorkommenden Zuckern zunutze macht [12], geht man meist von einfacheren Edukten aus und stellt den heterocyclischen Ring mit einer Ringschlußreaktion her [3, 6, 8, 11, 12, 28].

Hier sollen nur die Synthesen beschrieben werden, mit der die benutzten Pyrone hergestellt werden können. Seit den Arbeiten von **Feist** [16], **Hantzsch** [13], **v. Pechmann** [14, 15] u.a. sind diese Verbindungen experimentell zugänglich. Eine gute Übersicht möglicher Synthesewege geben Arbeiten von **Cavalieri** [28], **Elderfield** [29] und **Shusherina** [8].

Universell einsetzbar sind sauer katalysierte Kondensationen zweier Moleküle einer ß-Ketosäure oder der entsprechenden Ester. Auf diese Art entsteht z.B. die von **Hantzsch** [13] erstmals synthetisierte Isodehydracetsäure aus zwei Molekülen Acetessigester unter dem katalytischen Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgende Hydrolyse des Ethylesters [30 - 32] :

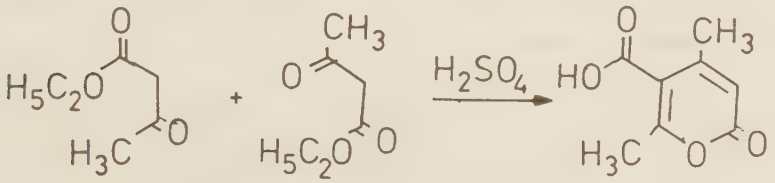


Abb. 1 : Synthese von Isodehydracetsäure

Die Entdeckung von Cumalinsäure bzw. des auch als Cumalin bezeichneten α-Pyrons geht auf **v. Pechmann** [14, 15] zurück. Im Fall der Synthese von Cumalinsäure aus zwei Molekülen Äpfelsäure bildet diese unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure intermediär den Semialdehyd der Malonsäure, der analog zu ß-Ketosäuren mit quantitativer Ausbeute einen Ringschluß zur Cumalinsäure eingeht [33] :

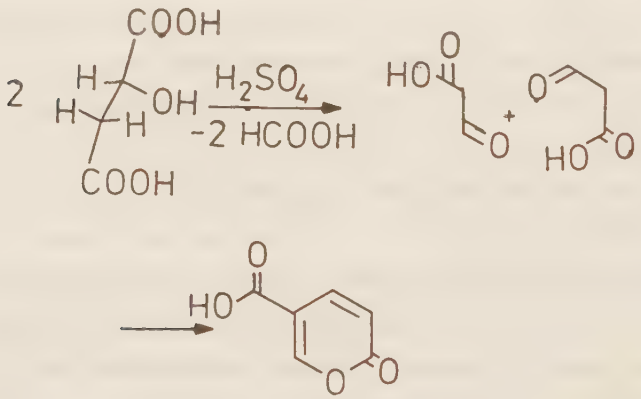


Abb. 2 : Synthese von Cumalinsäure

Die Synthese des Stammkörpers α-Pyron macht sich die in der leicht zugänglichen Cumalinsäure schon enthaltene Struktur zunutze. Erhitzt man das Quecksilbersalz der Cumalinsäure [15] bzw. diese selbst in Gegenwart von Kupferpulver [11, 21, 34], so destilliert α-Pyron als farblose Flüssigkeit ab. Eine weitere Reinigung ist leicht durch Rektifikation möglich.

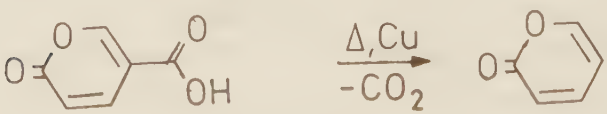


Abb. 3 : Synthese von α-Pyron

1.4 Reaktionen der α-Pyrone

Aufgrund ihrer besonderen Struktur weisen die α-Pyrone eine Reihe unterschiedlicher Reaktionsverhalten auf. Einerseits kann man sie als ungesättigte Lactone auffassen, die mit zahlreichen Nukleophilen unter Ringöffnung bzw. Ringänderung reagieren. Zum anderen stellt das heterocyclische System ein aromatisches Strukturelement dar [3, 8]. Allerdings sind sowohl die α- als auch die γ-Pyrone in jüngster Zeit aufgrund magnetischer Suszeptibilitätsmessungen als nicht aromatisch klassifiziert worden [35]. Letztlich können α-Pyrone als Dienkomponente in Diels-Alder-Synthesen zum Aufbau komplizierterer Ringsysteme eingesetzt werden [8].

1.4.1 Reaktionsverhalten der α-Pyrone gegenüber Nukleophilen

Im Zusammenhang mit den dieser Arbeit zugrundeliegenden Untersuchungen sind vor allem die Reaktionen der α-Pyrone mit Nukleophilen von Interesse. Hier macht sich die Zwitterstruktur des α-Pyrons

sowohl als ungesättigtes Lacton als auch als zumindest in aromatischen Grenzstrukturen formulierbarer Heterocyclus gemäß

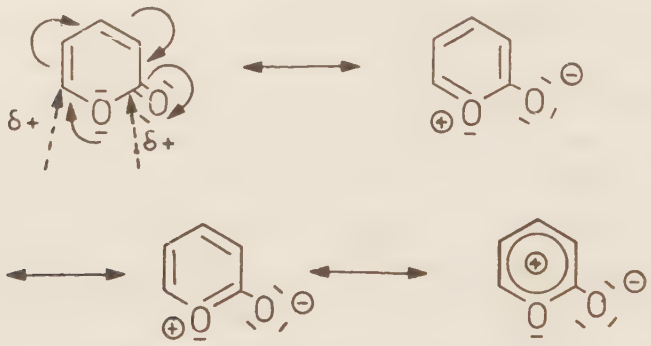


Abb. 4 : Aromatische Grenzstrukturen der α-Pyrone

bemerkbar. Nukleophile Angriffe an den α-Pyron-Ring sind in der 2- und in der 6-Stellung denkbar. Welcher der beiden Wege beschritten wird, hängt neben der thermodynamischen Stabilität der Produkte [8] auch von sterischen Gegebenheiten ab. **Vogel** untersuchte die Reaktion der α-Pyrone mit Cyaniden [36, 37] und stellte im allgemeinen einen Angriff auf die 6-Position fest. Befindet sich dort allerdings ein Substituent, so wird aus sterischen Gründen die 2-Position entsprechend dem nukleophilen Angriff auf ein einfaches Lacton bevorzugt.

Stickstoffhaltige Nukleophile wie z.B. Ammoniak oder Amine stellen einen Sonderfall nukleophiler Angriffe dar. Auf eine Ringöffnung unter Addition des Nukleophils folgt ein Ringschluß zu den thermodynamisch stabileren α-Pyridonen [3, 8, 28], die keine weiteren Reaktionen eingehen.

1.4.2 Kinetik der Solvolyse von α-Pyronen

Anders sieht es im Fall der Hydrolyse- bzw. Solvolysereaktionen aus. Der erste Reaktionsschritt besteht aus einem nukleophilen Angriff auf den Ring. Je nach sterischen Effekten wird dabei das Nukleophil in die 2- oder die 6-Stellung addiert. Zudem wird die Richtung sowie die Geschwindigkeit des nukleophilen Angriffs durch Ringsubstituenten beeinflußt : stark elektronenanziehende Gruppen wie z.B. Carboxylreste beschleunigen den nukleophilen Angriff, während elektronenabgebende Gruppen die Reaktion verlangsamen sollten [3]. Hierzu sind allerdings keine Beispiele bekannt.

An die Addition eines Nukleophils schließt sich fast stets die Ringöffnung zum thermodynamisch stabileren offenkettigen System an [36 - 38].

In älteren Arbeiten [13 - 20, 22, 39] sind zwar häufig Hydrolysen der Pyrone durchgeführt worden, bei denen unter den z.T. drastischen Reaktionsbedingungen aber nur die Bestimmung der Endprodukte zur Bestätigung der Struktur der bis dahin unbekannten Ausgangssubstanz interessiert hat. Bisher sind weder bei Solvolysereaktionen noch sonstigen Reaktionen unter nukleophilen Bedingungen [23, 24, 36, 37, 39, 40] eingehende kinetische Untersuchungen über den Reaktionsablauf, d.h. den Nachweis eines definierten Mechanismus sowie die Bestimmung der kinetischen Parameter, gemacht worden.

2 Theoretische Grundlagen

In den theoretischen Grundlagen soll neben einer Begründung des Einsatzes spektroskopischer Methoden zur Analyse der Kinetik chemischer Reaktionen das Prinzip und die Funktionsweise der einzelnen Auswertungsmethoden beschrieben werden.

2.1 Grundlagen der formalen Kinetik

Die kinetische Untersuchung der hier behandelten thermischen Reaktionen folgt dem von **Mauser** [41] vorgeschlagenen Prinzip.

Verwendet wurden von **Mauser** [41 - 43], **Mauser et al.** [44 - 46] und **Gauglitz** [47 - 51] erprobte graphische, algebraische und numerische Methoden neben daraus sowie aus der formalen Kinetik weiterentwickelten numerischen Methoden unter Berücksichtigung des Einsatzes moderner Digitalcomputer.

Mit Hilfe der formalen Kinetik können die Zusammenhänge beliebiger abstrakter Reaktionen untersucht werden, ohne dabei von experimentellen Störungen beeinflußt zu werden. Meßwerte sind in der Regel fehlerbehaftet. Zudem laufen reale Reaktionen häufig nicht nach einem genau definierten Mechanismus ab, sondern werden durch Nebenreaktionen mehr oder weniger stark gestört.

Die formale Kinetik beschränkt sich nun auf definierte, abstrakte Reaktionsabläufe, stellt die entsprechenden Differentialgleichungssysteme auf und versucht diese mit bekannten mathematischen [52, s.a. Anhang 8.1] oder numerischen Methoden [53] zu lösen. Bevorzugt wird auf jeden Fall eine geschlossene mathematische Lösung, die als Ziel einen eindeutigen, formelmäßig darstellbaren Zusammenhang zwischen

den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten und dem Konzentrations-Zeit-Verlauf liefert. In besonderen Fällen - wie z.B. Photoreaktionen [50] - ist eine geschlossene mathematische Lösung nicht erhältlich. Hier muß mit numerischen Methoden versucht werden, das reale Konzentrations-Zeit-Verhalten möglichst exakt zu beschreiben.

Eine weitere Aufgabe der formalen Kinetik ist die Bereitstellung geeigneter Auswertungsverfahren. In der Praxis sind die Konzentrationen der einzelnen Komponenten einer chemischen Reaktion im Verlauf der Zeit nicht direkt zugänglich. Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes sind eine Reihe chemischer und physikalischer Verfahren [54 - 56] bekannt. Allerdings haben alle chemischen Methoden den Nachteil, Eingriffe in das System vorzunehmen und zudem auf langsame Reaktionen beschränkt zu sein. Daher greift man vorzugsweise auf physikalische Methoden wie Messung von Extinktion [41, 57], optischer Drehung, Druck, Leitfähigkeit etc. zurück. Mit registrierenden Meßgeräten und abgeschlossenen Systemen ist eine die Reaktion nicht störende Verfolgung ihres Ablaufs - mit genügendem Aufwand auch sehr schneller Reaktionen - möglich. Hier muß die Physikalische Chemie nun einen Zusammenhang zwischen der Meßgröße - die i.a. eine gewichtete Summe der Einzelkonzentrationen zu jedem Zeitpunkt darstellt - und den Konzentrationen der Einzelsubstanzen herstellen. Daraus lassen sich dann mit Hilfe der formalen Kinetik Methoden zur unabhängigen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ableiten.

In neuerer Zeit werden häufig verschiedene Analysegeräte miteinander kombiniert, um die Leistungsfähigkeit der Einzelgeräte optimal zu nutzen und noch weitreichendere Informationen über die zu analysierende Substanz zu erhalten als mit einer einzigen Methode. Hinsichtlich der Anwendung auf die Untersuchung der Kinetik chemischer Reaktionen hat sich eine Kombination aus HPLC und UV-

Spektroskopie als besonders sinnvoll erwiesen [58 - 67] . Mit Hilfe der HPLC ist es oft möglich, die Analysenlösung in ihre Einzelkomponenten zu zerlegen. In diesem Fall ist dann direkt der Konzentrations-Zeit-Verlauf bekannt. Die UV-Spektroskopie stellt das Detektionssystem dar und liefert Informationen über das spektrale Verhalten und damit über die Struktur der einzelnen Komponenten.

2.2 Zusammenhang zwischen Konzentration und Meßgröße

Zwischen einer zeitabhängigen Meßgröße $M(t)$ und den jeweiligen Konzentrationen c_i der Reaktionspartner besteht der Zusammenhang :

$$M(t) = M_L + \sum_{i=1}^{n} \mu_i c_i \qquad (1)$$

Dabei beschreibt M_L den Beitrag zur Meßgröße $M(t)$, der durch das Lösungsmittel hervorgerufen wird. Im speziellen Fall spektralphotometrischer Messungen entspricht M der Extinktion A und die allgemeine Stoffkonstante μ_i dem Produkt aus molarem dekadischen Extinktionskoeffizienten ε und der optischen Schichtdicke d.
Die Änderung der Meßgröße ist definiert zu :

$$\Delta M(t) = M(t) - M(0) = \sum_{i=1}^{n} \mu_i \Delta c_i \qquad (2)$$

und entspricht bei der spektralphotometrischen Verfolgung einer Reaktion der Differenz der Extinktion zur Zeit t sowie zu einem Referenzzeitpunkt (meist $t = 0$).

Mit der Einführung der Umsatzvariablen bzw. Reaktionslaufzahlen x_k und den stöchiometrischen Koeffizienten ν_{ik} sowie der Beziehung :

$$\Delta c_i = c_i - c_{0,i} = \sum_{k=1}^{r} \nu_{ki} x_k \qquad (3)$$

erhält man :

$$\Delta M(t) = \sum_{i=1}^{n} \mu_i \sum_{k=1}^{r} \nu_{ki} x_k = \sum_{k=1}^{r} q_k x_k \qquad (4)$$

Den Zusammenhang beider Gleichungen stellt die folgende Beziehung her :

$$q_k = \sum_{i=1}^{n} \mu_i \nu_{ki} \qquad (5)$$

Bestehen zwischen den Reaktionslaufzahlen einerseits und den zeitunabhängigen Größen andererseits lineare Beziehungen, so erhält man die einfachere Form

$$\Delta M(t) = q_1 x_1 + q_2 x_2 + \ldots + q_r x_r \qquad (6)$$

2.3 Bestimmung der linear unabhängigen Reaktionen

Vor der eigentlichen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten muß der Rang der Reaktion bestimmt werden. Die Meßwerte liegen im allgemeinen in einer zweidimensionalen Matrix $A(\lambda, t)$ vor. Der Rang der Reaktion steht also in einem direkten Zusammenhang mit dem Rang der Meßwertmatrix. Zur Bestimmung des Ranges der Meßwertmatrix sind eine Reihe numerischer und graphischer Methoden bekannt.

2.3.1 Numerische Matrixranganalyse

Die numerische Matrixranganalyse wurde von **Sternberg, Ainsworth** u.a. [71 - 78] auf kinetische Messungen angewendet.

Nur bei fehlerfreien Meßwertmatrizen - die zudem meist sehr groß sind und leicht mehrere hundert Elemente enthalten - ist mit entsprechenden Computerprogrammen der Rang eindeutig bestimmbar. Da die experimentelle Meßwertmatrix jedoch stets mit Fehlern behaftet ist, kann man nur mit Hilfe weiterer statistischer Kriterien eine sichere Aussage über den Rang der Matrix machen. Als Lösungsverfahren bietet sich die Diagonalisierung der Meßwertmatrix [76] an. Der Rang der Matrix ergibt sich dann aus der Anzahl der von Null verschiedenen Diagonalelemente. Um eine eindeutige Unterscheidung zwischen tatsächlich sehr kleinen bzw. als Folge von statistischen Meßfehlern von Null verschieden gewordenen Diagonalelementen zu erhalten, führt man als statistisches Kriterium eine "Standardabweichung" der Diagonalelemente ein. Diese erhält man aus der Differenz der Diagonalelemente der Meßwertmatrix und der entsprechenden Diagonalelemente einer durch zusätzliche statistische Fehler in jedem Element modifizierten Meßwertmatrix.

Die Diagonalelemente einer Matrix entsprechen den jeweiligen Eigenwerten. Zur Bestimmung der Eigenwerte der i.a. nicht symmetrischen kinetischen Matrix kommen nur numerisch-iterative Verfahren in Frage. Als geeignetes Verfahren bietet sich das sog. QR-Verfahren an, bei dem die Matrix in der Hessenberg-Form vorliegen

muß. Beide Verfahren - QR-Verfahren als auch Transformationsalgorithmus zur Aufstellung der Hessenberg-Form - lassen sich gut auf einem Computer implementieren [79].

2.3.2 Graphische Matrixranganalyse

Viele Schwierigkeiten der numerischen Matrixranganalyse lassen sich leicht umgehen, wenn man die von **Mauser** [42, 43] im Zusammenhang mit einer allgemeinen Theorie der isosbestischen Punkte entwickelten Verfahren der graphischen Matrixranganalyse auf das kinetische Problem bezieht.

Beobachtet man den Reaktionsverlauf nicht stationär an einzelnen Wellenlängen, sondern registriert die UV-Spektren derart, daß die Spektren in definierten Zeitabständen überlagernd aufgenommen werden, so können aus dem Auftreten bzw. Nichtauftreten isosbestischer Punkte - d.h. Punkte, die während des ganzen Reaktionsablaufes die gleiche Extinktion besitzen [80] - Rückschlüsse auf die Einheitlichkeit und damit den Rang der Reaktion gezogen werden.

Dabei sind folgende Spezialfälle denkbar :

1) Liegt **ein** isosbestischer Punkt vor, so ist es möglich, daß die Reaktion einheitlich verläuft.
2) Werden **mehrere** isosbestische Punkte beobachtet, so verläuft die Reaktion wahrscheinlich einheitlich.

3) Schneiden sich die Reaktionsspektren in einem Bereich, ohne durch einen isosbestischen Punkt zu gehen, so verläuft die Reaktion mit Sicherheit nicht einheitlich, unabhängig davon, ob in anderen Teilbereichen des Spektrums noch isosbestische Punkte auftreten.
4) Schneiden die Spektren sich hingegen überhaupt nicht, so ist auf diesem Wege keine Aussage über die Einheitlichkeit der Reaktion möglich.

Neben den für den zeitlichen Ablauf der gesamten Reaktion geltenden isosbestischen Punkten sollen noch zwei Sonderfälle berücksichtigt werden :

1) Unter pseudo-isosbestischen Punkten sollen Punkte verstanden werden, deren Extinktion sich im Verlauf der Reaktion nur zufällig nicht ändert. Bei Folgereaktionen sollten i.a. keine isosbestischen Punkte auftreten. Sind bei einigen wenigen Wellenlängen eines Reaktionsspektrums nun die Extinktionen aller Komponenten im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich oder absorbieren alle auf das erste Produkt folgenden Komponenten nicht, so beobachtet man "isosbestische" Punkte, aus deren Vorhandensein trotzdem nicht auf eine einheitliche Reaktion geschlossen werden darf.
2) Als quasi-isosbestische Punkte sollen solche Punkte bezeichnet werden, bei denen sich die Extinktion einer Wellenlänge über einen längeren Zeitraum nicht oder nur unwesentlich ändert. Legt man bei der Messung einen ungenügend kleinen Zeitraum zugrunde, so können quasi-isosbestische Punkte das Vorliegen einer Reaktion mit zu kleinem Rang vortäuschen.

Bei einer einheitlichen Reaktion ist es also allein aus dem Reak-

tionsspektrum leicht möglich, einen bestimmten Mechanismus zu postulieren und zu bestätigen. Es ist aber notwendig, einen großen Spektralbereich bis ins UV hinein zu berücksichtigen, um die Absorptionen aller Komponenten zweifelsfrei zu erfassen.

2.3.2.1 E- und ED-Diagramme

Trägt man die Extinktion bei einer Wellenlänge $A_{\lambda,i}$ gegen die bei einer zur selben Zeit gemessenen Referenzwellenlänge $A_{\lambda,1}$ auf, so erhält man die E-Diagramme. **Mauser** [43] und Mitarbeiter [45, 46, 81] konnten zeigen, daß aus den Extinktionsdiagrammen wichtige Informationen über die untersuchte Reaktion erhalten werden können. Handelt es sich bei einigen Geraden im E-Diagramm um Ursprungsgeraden, so kann daraus der Schluß gezogen werden, daß in dem betreffenden Spektralbereich eine Komponente nicht absorbiert.

Des weiteren lassen sich - wie von **Mauser** und Mitarbeitern bzw. von **Ursin** [68] gezeigt werden konnte - aus den E-Diagrammen von Folgereaktionen die Extinktionskoeffizienten der Einzelkomponenten ermitteln, indem man Tangenten an die Endpunkte der einzelnen Kurven legt.

Extinktions-Differenzen-Diagramme erhält man aus der Beziehung :

$$\triangle A_{\lambda}(t) = f(\triangle A_{r}(t)) \qquad (7)$$

Wenn man für eine Reihe von Auswertungswellenlängen, die sich über den kompletten relevanten Spektralbereich erstrecken sollen, die Extinktionsdifferenz einer Wellenlänge gegen die Extinktionsdifferenz einer Referenzwellenlänge aufträgt, so ergeben sich für Reaktionen des

Ranges eins analog den entsprechenden E-Diagrammen Geraden. Unter den Extinktionsdifferenzen ΔA ist die jeweilige Differenz aus zeitabhängigen Extinktionswerten $A(t)$ und der Extinktion zu einem Referenzzeitpunkt zu verstehen.

Als zusätzliches Kriterium kommt hier hinzu, daß es sich um Ursprungsgeraden mit endlicher Steigung handeln muß. Wenn die erhaltenen Geraden nicht durch den Koordinatenursprung oder parallel zu einer der Achsen verlaufen, so ist das Diagramm entartet und erlaubt keine Aussage über den Rang der Reaktion.

Im Fall von Folgereaktionen, d.h. bei einem Rang größer eins, sind die dann erhaltenen Kurven i.a. gekrümmt. Aus der Anzahl der Teilgeraden können Rückschlüsse auf den Rang der Reaktion bzw. die Anzahl der Folgeschritte gezogen werden.

2.3.2.2 EDQ-Diagramme

Läuft in einem System mehr als eine Teilreaktion ab, so sind die E- und ED-Diagramm gekrümmt. Eine Linearisierung ist dann im Fall von Folgereaktionen mit einem Rang von zwei über die Extinktions-Differenzen-Quotienten-Diagramme möglich [46, 81].
Für die Extinktion bei einer Wellenlänge gilt :

$$A_1 = [(a_0 - x_1 - x_2)\varepsilon_{a,1} + x_1\varepsilon_{b,1} + x_2\varepsilon_{c,1}]\,d \qquad (8)$$

wobei a_0 die Ausgangskonzentration der Komponente A bezeichnet.

Geordnet nach den Koeffizienten von x_1 und x_2 ergibt sich

$$\triangle A_1 = A_{1,t} - A_{1,0} \qquad (9a)$$

$$= (\varepsilon_{b,1} - \varepsilon_{a,1}) x_1 d + (\varepsilon_{c,1} - \varepsilon_{a,1}) x_2 d \qquad (9b)$$

$$= q_{11} x_1 + q_{12} x_2 \qquad (9c)$$

Analoge Beziehungen lassen sich auch für andere Wellenlängen aufstellen :

$$\triangle A_2 = q_{21} x_1 + q_{22} x_2 \qquad (10a)$$

$$\triangle A_3 = q_{31} x_1 + q_{32} x_2 \qquad (10b)$$

Daraus läßt sich mit

$$D_{12} = q_{11} q_{22} - q_{12} q_{21} \qquad (11a)$$

$$D_{13} = q_{11} q_{32} - q_{31} q_{12} \qquad (11b)$$

$$D_{23} = q_{31} q_{22} - q_{32} q_{21} \qquad (11c)$$

sowie

$$n = \frac{D_{23}}{D_{12}} \qquad (12a)$$

$$m = \frac{D_{13}}{D_{12}} \qquad (12b)$$

die lineare Beziehung

$$\frac{\triangle A_3}{\triangle A_1} = n + m \frac{\triangle A_2}{\triangle A_1} \qquad (13)$$

ableiten. Mit Hilfe dieser Beziehung erhält man also bei zwei linear unabhängigen Teilreaktionen einen linearen Zusammenhang. Verlaufen die Geraden durch den Ursprung oder parallel zu den Achsen, so ist das EDQ-Diagramm entartet und erlaubt keinerlei Rückschlüsse über den Rang der Reaktion.

Ist der Rang der Reaktionen größer als zwei, so gibt die Anzahl der Teilgeraden Aufschluß über die Anzahl der ablaufenden Teilreaktionen.

2.3.2.3 EDQDQ-Diagramme

Das Verfahren der EDQ-Diagramme läßt sich auch auf mehr als zwei lineare Teilreaktionen erweitern. Man spricht dann von EDQDQ-Diagrammen [48]. Reaktionen vom Rang drei liefern lineare Beziehungen. Für den Verlauf der Geraden gilt dasselbe wie für die EDQ-Diagramme.

Bei der Anwendung der EDQ-Diagramme sowie aller Diagramme höherer Ordnung gilt aber zu berücksichtigen, daß mit steigender Komplexität der Berechnungsgrundlagen die Aussagefähigkeit der Diagramme abnimmt. Da in den Formeln Extinktionsdifferenzen auftreten, können leicht - abhängig von der Auswahl der Meßpunkte - sehr kleine Werte als Zwischenergebnisse entstehen. Wenn diese kleinen Werte im Nenner der Brüche auftreten und zudem noch durch statistische Meßfehler beeinflußt werden, erhält man stark streuende Stützpunkte zur Beschreibung des Verlaufes der Diagramme. Unter Umständen können die statistischen Schwankungen der Kurve eine tatsächlich vorhandene Krümmung verbergen als auch nicht vorhandene Krümmungen vortäuschen.

Sicherer ist daher im Fall höherer Ränge eine numerische Matrixranganalyse, wobei graphische Methoden zur Verifikation zusätzlich herangezogen werden können.

2.4 Zeitgesetze und geschlossene Auswerteverfahren

Die Ranganalyse der Meßwertmatrix liefert Aufschluß über den Rang der untersuchten Reaktion. Man unterscheidet hier zwei Reaktionsklassen :

1) einheitliche Reaktionen, bei denen eine einzige Teilreaktion abläuft sowie
2) Folgereaktionen. Hier kann ein Edukt über verschiedene voneinander linear unabhängige und in sich einheitlich ablaufende Teilreaktionen zum Endprodukt der Reaktion umgewandelt werden.

Infolge der unterschiedlichen geschlossenen Auswertungsverfahren werden beide Klassen getrennt behandelt.

2.4.1 Einheitliche Reaktionen

Einheitliche Reaktionen stellen die einfachsten und elementaren Reaktionsabläufe dar. Es sind daher eine Reihe geschlossener Auswertungsverfahren [57, 69, 70] bekannt.

Man kann noch eine Unterscheidung der einheitlichen Reaktion hinsichtlich der Ordnung der Reaktion treffen. Da in der Praxis Reaktionen der Ordnung drei sehr selten vorkommen - bekannt sind haupt-

sächlich Gasphasenreaktionen [82] - und durch die Wahl der Reaktionsbedingungen meist eine Reaktion erster Ordnung erzwungen werden kann, soll hier eine Beschränkung auf die Ordnungen eins und zwei erfolgen.

Des weiteren soll angenommen werden, daß die Reaktionen vollständig ablaufen, d.h. zwischen den Edukten und Produkten sollen keine Gleichgewichte bestehen.

2.4.1.1 Reaktionen erster Ordnung

Reaktionen erster Ordnung sind unter experimentellen Bedingungen am weitesten verbreitet. Sie ergeben sich aus dem formalen Schema

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad (14)$$

Daraus erhält man für die zeitliche Änderung einer Meßgröße $M(t)$:

$$\Delta M(t) = q\,x \qquad (15)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{q}\,\frac{dM(t)}{dt} \qquad (16)$$

$$c_i = \frac{\nu_i}{q}\left(M(t) - \left(M_\infty - \frac{q}{\nu_i}\,c_{i\infty}\right)\right) \qquad (17)$$

$$x - x_\infty = \frac{1}{q}\,(M(t) - M_\infty) \qquad (18)$$

Mit $c_\infty = 0$ und $\nu_A = -1$ findet man für eine Reaktion erster Ordnung :

$$\dot{M}(t) = k_1 (M_\infty - M) \qquad (19)$$

$$\ln (M(t) - M_\infty) = - k_1 t + \ln (M(0) - M_\infty) \qquad (20)$$

Da in der Praxis eine Reaktion nie bis zur nahezu vollständigen Umsetzung, d.h. zu einem Umsatz von 99.9 % entsprechend 10 Halbwertszeiten verfolgt wird bzw. bei sehr schnellen Reaktionen die Bestimmung des Anfangswertes nicht möglich ist, wird das integrierte Zeitgesetz nur selten zur Auswertung der Meßwerte herangezogen. Man bevorzugt Methoden, die unabhängig von den Anfangs- und Endwerten einer Reaktion sind.

2.4.1.1.1 Auswertung nach Swinbourne

Die Methode nach **Swinbourne** [83 - 85] geht davon aus, daß die Meßwerte in äquidistanten Zeitabständen registiert worden sind. Es gelten die folgenden Beziehungen :

$$A_{\lambda,\infty} - A_{\lambda,t} = (A_{\lambda,\infty} - A_{\lambda,0}) e^{-k_1 t} \qquad (21)$$

bzw.

$$A_{\lambda,\infty} - A_{\lambda,t+\Delta t} = (A_{\lambda,\infty} - A_{\lambda,0}) e^{-k_1 (t + \Delta t)} \qquad (22)$$

Aus der Differenz beider Gleichungen läßt sich schließlich der Zusammenhang :

$$A_{\lambda,t+\Delta t} = A_{\lambda,\infty}(1 - e^{-k_1 \Delta t}) + A_{\lambda,t}\, e^{-k_1 \Delta t} \qquad (23)$$

erhalten. Bei konstant gehaltenem Δt erhält man eine Gerade, wenn $A_{\lambda,t}$ gegen $A_{\lambda,t+\Delta t}$ aufgetragen wird. Dabei ist es weder erforderlich, den Meßwert zu Beginn noch den zu Ende der Reaktion zu kennen. Ein Nachteil des Verfahrens nach Swinbourne ist es, auch dann noch eine gute Korrelation der gegeneinander aufgetragenen Werte zu liefern, wenn der als Voraussetzung gemachte funktionale Zusammenhang einer Reaktion erster Ordnung gar nicht gegeben ist. Man muß sich daher mit anderen Methoden überzeugen, daß die Meßwerte den Verlauf einer Reaktion vom Rang eins und der Ordnung eins wiedergeben.

2.4.1.1.2 Auswertung nach Guggenheim

Analog zur Auswertungsmethode nach Swinbourne hat **Guggenheim** [86] ein Auswertungsverfahren entwickelt, daß ebenfalls äquidistante Meßwerte erfordert [69]. Logarithmiert man die Beziehung :

$$A_{\lambda,t+\Delta t} - A_{\lambda,t} = (A_{\lambda,0} - A_{\lambda,\infty})(e^{-k_1 \Delta t} - 1)\, e^{-k_1 t} \qquad (24)$$

so gelangt man zu der von Guggenheim angegebenen Beziehung :

$$\ln[A_{\lambda,t+\Delta t} - A_{\lambda,t}] = -k_1 t + \ln[(A_{\lambda,0} - A_{\lambda,\infty})(e^{-k_1 \Delta t} - 1)] \qquad (25)$$

Nachteilig an diesem Verfahren ist die Differenzbildung aufeinanderfolgender Werte. Bildet man die Differenz zweier ähnlich großer Werte, so liegt das Ergebnis häufig außerhalb der Signifikanz der Meßwerte. Auf jeden Fall verliert man bei der Differenzbildung signifikante Stellen. Als Folge davon liefert das Auswertungsverfahren nach Guggenheim auch beim Vorliegen des geforderten funktionalen Zusammenhanges häufig sehr schlechte Korrelationen und stark streuende Werte.

2.4.1.1.3 Auswertung durch formale Integration

Das wahrscheinlich beste Auswertungsverfahren zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion erster Ordnung stellt die von **Mauser** und Mitarbeitern [41, 44] entwickelte Methode der formalen Integration dar. Diese Methode ist nicht nur auf Reaktionen erster Ordnung beschränkt, sondern auf weitere Fälle - Reaktionen zweiter Ordnung, Folgereaktionen etc. - beliebig ausdehnbar.

Ausgangspunkt bei einer Reaktion erster Ordnung ist die entsprechende Differentialgleichung in der Form :

$$\frac{dA}{dt} = k_1 (A_\infty - A) \qquad (26)$$

Integriert man diese Gleichung formal in den Grenzen t' und t'', so erhält man nach Umformen :

$$\frac{A_{\lambda,t''} - A_{\lambda,t'}}{t'' - t'} = k_1 A_{\lambda,\infty} - k_1 \frac{\int_{t'}^{t''} A_{\lambda,t}\,dt}{t'' - t'} \qquad (27)$$

Der auf der linken Seite der Gleichung stehende Ausdruck ergibt sich direkt aus den Meßwerten. Das Integral auf der rechten Seite muß hingegen numerisch oder graphisch bestimmt werden. Für weniger anspruchsvolle Anforderungen ist eine graphische Auswertung mit Hilfe der Trapezregel oder daraus abgeleiteten Verfeinerungen hinreichend genau. Graphische Verfahren lassen sich allerdings nicht automatisieren.

Bei höheren Anforderungen hinsichtlich der Genauigkeit kann man auf eine Reihe in der Literatur bekannter numerischer Integrationsverfahren zurückgreifen [53, 79, 87]. Die meiste Beachtung findet dabei die Integration nach Simpson, die sehr leicht auf einem Computer implementiert werden kann, allerdings bei ausreichender Exaktheit mehr Stützstellen verlangt als Meßwerte vorhanden sind. Hier kann man sich weiterhelfen, indem mit numerischen Interpolationsverfahren – allen voran die Spline-Interpolation über ein regredierendes Splineverfahren mit beliebigem und unterschiedlichem Abstand der Stützstellen sowie beliebig vorzugebendem Glättungsgrad der Ausgleichskurve [53] – innerhalb der Meßwerte Zwischenwerte interpoliert werden und die daraus gewonnene Kurve integriert wird.

Die Methode der formalen Integration hat eine Reihe von Vorteilen gegenüber den zuvor behandelten Differenzenverfahren :

1) Man ist unabhängig von einem festen Abstand der Meßpunkte und kann daher die Meßstellen so wählen, wie es zur Verfolgung der Reaktion am besten geeignet ist.

2) Statt einer Differenzbildung aufeinanderfolgender Meßwerte, bei der sich der statistische Fehler der einzelnen Meßpunkte addiert, während die Signifikanz der Meßdaten verringert wird (Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses), verfährt man hier über eine Integration der Meßwerte. Durch geeignete Interpolationsverfahren kann gleichzeitig eine Glättung der Meßpunkte erfolgen. Dabei muß der Grad der Glättung so gewählt werden, daß statistische Fehler herausgeglättet werden, ohne dabei die Form der eigentlichen Meßkurve zu beeinflussen.

3) Man ist unabhängig von Extremwerten der Reaktion, d.h. man braucht weder den Meßwert zu Beginn noch den zu Ende der Reaktion zu kennen.

4) Durch unterschiedliche Wahl der Integrationsgrenzen für die einzelnen Teilintervalle kann man mit dem selben Integrationsvorgang verschiedene Auswertungen durchführen, die alle zu dem im Rahmen der Meßgenauigkeit selben Ergebnis führen müssen, wenn der postulierte Mechanismus auf die untersuchte Reaktion zutreffen soll. Für die Wahl der Integrationsgrenzen kommen drei prinzipielle Methoden in Frage. Bei der formalen Integration mit gleicher Schrittbreite liegt ein Integrationsintervall zwischen jeweils zwei aufeinanderfolgenden Meßwerten. Im Fall der steigenden Schrittbreite stellt der erste Meßwert die vordere Integrationsgrenze dar, während die hintere Integrationsgrenze mit steigender Intervallbreite zu höheren Meßwerten wandert. Bei fallender Schrittbreite hält man die hintere Integrationsgrenze als den letzten Meßwert konstant und läßt die vordere Integrationsgrenze

über die Meßwerte wandern [57]. Je nach Verlauf der Meßkurve erhält man bei allen drei Methoden zwar dasselbe Ergebnis, aber unterschiedlich gute Korrelationen.

2.4.1.2 Reaktionen zweiter Ordnung

Eine sehr große Verbreitung in der Natur finden Reaktionen zweiter Ordnung. Häufig wählt man die experimentellen Bedingungen durch Überschuß eines Reaktionspartners allerdings so, daß eine Reaktion pseudo-erster Ordnung resultiert. Die Ursache liegt darin begründet, daß Reaktionen zweiter Ordnung schlechter auswertbar sind. Daher sind auch nur wenige Auswertungsverfahren bekannt, die sich mit Reaktionen zweiter Ordnung beschäftigen. Oft macht man hier noch eine Vereinfachung, indem die beiden Eduktkonzentrationen c_A und c_B einer Reaktion zweiter Ordnung :

$$A + B \xrightarrow{k_2} C \qquad (28)$$

gleich gewählt werden.

2.4.1.2.1 Auswertung nach Roseveare

Von **Rosevearc** [88] ist ein Auswertungsverfahren für Reaktionen zweiter Ordnung mit gleichen Ausgangskonzentrationen entwickelt worden, daß dem Verfahren von Guggenheim für Reaktionen erster Ordnung ähnelt [69]. Prinzipbedingt treten hier dieselben Fehlerquellen auf, d.h. durch Differenzbildung ähnlich hoher Werte sinkt der Aus-

sagegehalt der Berechnungsgrößen. Als weitere Fehlerquelle kommt hinzu, daß im Gegensatz zu Reaktionen erster Ordnung die Konzentration beider Reaktionspartner bekannt - und zudem noch exakt gleich - sein muß, da sie in die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten eingeht.

2.4.1.2.2 Auswertung nach Sturtevant

Analog zum Auswertungsverfahren nach Roseveare gibt es ein allgemeiner einsetzbares Verfahren nach **Sturtevant** [89]. Die Reaktion kann unter beliebigen Bedingungen zweiter Ordnung, d.h. auch verschiedenen Ausgangskonzentrationen von A und B durchgeführt werden. Als Differenzenverfahren hat es aber hinsichtlich der Signifikanz dieselben Nachteile wie die Verfahren nach Roseveare bzw. Guggenheim.

2.4.1.2.3 Auswertung durch formale Integration

Auch für Reaktionen zweiter Ordnung sind Methoden auf der Basis der formalen Integration besser geeignet. Von **Mauser** [90, 91] sind daher Auswertungsverfahren für Reaktionen zweiter Ordnung entwickelt worden, die sowohl bei gleichen als auch verschiedenen Ausgangskonzentrationen angewendet werden können. Hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit und Signifikanz gilt dasselbe wie bei Reaktionen erster Ordnung.

2.4.2 Folgereaktionen

Unter einer Folgereaktion versteht man einen allgemeinen Reaktionsablauf der Form

(29)

Der Rang der Reaktion - erhältlich aus der Ranganalyse der kinetischen Matrix bei der formalen Kinetik bzw. experimentell aus der entsprechenden Meßwertmatrix - spiegelt dabei die Anzahl der voneinander linear unabhängigen Teilreaktionen wieder, über die zwei Komponenten miteinander verbunden sind. Im allgemeinen Fall müssen auch Rückreaktionen bzw. daraus resultierende Gleichgewichte berücksichtigt werden [92 - 94], die zwar vom Standpunkt der formalen Kinetik ebenso einfach zu lösen sind, bei der geschlossenen Auswertung jedoch zu großen Schwierigkeiten führen. Da Gleichgewichtsreaktionen in der Praxis zudem seltener vorkommen, beschränkt man sich bei der Bereitstellung geschlossener Auswertungsverfahren für Folgereaktionen auf vollständig ablaufende Teilreaktionen erster Ordnung. Andere Reaktionsmechanismen - d.h. Teilreaktionen auch zweiter Ordnung sowie Gleichgewichte einzelner Teilreaktionen - lassen sich besser durch Optimierungsverfahren auf der Basis der mittels formaler Kinetik geschlossen gelösten Zeitgesetze bearbeiten.

Die wichtigste geschlossene Auswertungsmethode stellt auch bei Folgereaktionen die formale Integration dar, da ebenfalls bekannte Differenzenverfahren [95, 96] mit den erwähnten Nachteilen bei zunehmend komplexer werdenden Problemstellungen sehr schnell versagen.

2.4.2.1 Zweistufige Folgereaktionen

Eine zweistufige Folgereaktion läßt sich unter den zuvor gemachten Nebenbedingungen durch das Reaktionsschema

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad (30)$$

darstellen.

Ein geeignetes geschlossenes Lösungsverfahren [49] basiert auf der formalen Integration und wurde von **Lachmann** und **Mauser** [97, 98] entwickelt. Im Gegensatz zu Reaktionen vom Rang eins ist es hier erforderlich, für eine Auswertung den Extinktions-Zeit-Verlauf zweier Wellenlängen miteinander zu kombinieren. Dabei muß darauf geachtet werden, daß man keine singulären Wellenlängenkombinationen zur Auswertung heranzieht. Darunter versteht man alle Wellenlängenkombinationen, die zu linearen ED-Diagrammen führen.

Grundlage des Auswertungsverfahrens ist die Bestimmung der Eigenwerte der kinetischen Matrix, die mittels formaler Integration der Meßwerte bei zwei verschiedenen Wellenlängen aus den Meßwerten zugänglich ist. Der genaue Ablauf des Verfahrens ist bei Lachmann (s.o.) beschrieben.

Als Ergebnis der Auswertung erhält man die Eigenwerte der kinetischen Matrix, die im Fall der beschriebenen Folgereaktion mit den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten identisch sind sowie zusätzlich die Extinktionen bei beiden Wellenlängen zum Zeitpunkt $t = \infty$. Hat man hingegen Gleichgewichtsreaktionen vorliegen, so besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Eigenwerten. Der genaue Zusammenhang ergibt sich aus der Lösung

des Differentialgleichungssystems. Bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten lassen sich zwar die Eigenwerte berechnen, doch ist eine Umkehrung nicht möglich. Mit den als Ergebnis erhaltenen zwei Eigenwerten der kinetischen Matrix ist jedes Lösungsverfahren hinsichtlich der Bestimmung von mehr als zwei Geschwindigkeitskonstanten unterbestimmt. Daher läßt sich die formale Integration zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten einer Folgereaktion mit ein oder mehreren Gleichgewichten nicht heranziehen.

2.4.2.2 Dreistufige Folgereaktionen

Die Methode der formalen Integration bleibt nicht auf Folgereaktionen vom Rang zwei beschränkt. Man kann leicht eine Erweiterung auf dreistufige Folgereaktionen des Typs :

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D \qquad (31)$$

bzw. auch höherer Folgereaktionen durchführen. Bei einer Erweiterung des Ranges um eins muß lediglich eine weitere Wellenlänge pro Auswertung hinzukommen, wobei ebenfalls zu beachten ist, daß die Wellenlängenkombinationen nicht singulär sein dürfen. Als Ergebnis der Auswertung durch formale Integration erhält man auch hier wieder neben den Eigenwerten der kinetischen Matrix die Endwerte der Extinktion der Auswertungswellenlängen.

Eine komplette Auswertung umfaßt eine Kombination aller Wellenlängen. Da die Zahl der denkbaren Kombinationen über die Binomialverteilung leicht zu berechnen ist, sieht man, daß mit zunehmender Zahl der Auswertungswellenlängen bzw. steigendem Rang der Reaktion

die Anzahl der Einzelergebnisse schnell ansteigt. Die endgültig ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich aus den Mittelwerten der einzelnen Auswertungen. Dabei ist folgendes zu berücksichtigen :

1) Das verwendete Lösungverfahren zur Bestimmung der Eigenwerte - bei den nicht symmetrischen kinetischen Matrizen ist nur das QR-Verfahren unter Vorschaltung einer Hessenberg-Reduktion anwendbar [79] - liefert so viele Eigenwerte, wie dem Rang der Matrix entspricht. Da es sich um ein iteratives Verfahren handelt, sind die Eigenwerte nicht sortiert. Hier kommt es dem Anwender zu, die richtige Zuordnung der Eigenwerte zu den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zu treffen. Zudem gilt allgemein, daß die formale Integration zwar unter den gegebenen Umständen die Eigenwerte der kinetischen Matrix und damit auch die Geschwindigkeitskonstanten liefert, aber keine Zuordnung der Geschwindigkeitskonstanten zu den einzelnen Reaktionsschritten macht. Diese Zuordnung kann man nur unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Extinktions-Zeit-Verlaufs mehrerer Wellenlängen treffen.
2) In der Auswertung dürfen keine singulären Wellenlängenkombinationen berücksichtigt werden [96]. Da hier die theoretischen Grundlagen des Auswertungsverfahrens nicht mehr gewährleistet sind, liefert die Eigenwertbestimmung falsche Werte. Häufig wird ein Eigenwert mit größerer Standardabweichung noch richtig berechnet, während für die anderen komplexe Werte resultieren. Ebenso kann das verwendete numerische Verfahren zur Eigenwertbestimmung dann versagen, wenn die zu berechnenden Eigenwerte sich um Größenordnungen unterscheiden. In diesem Fall beobachtet man in der Praxis aber auch einen Verlauf einer einfacheren Reaktion - der Rang der Reaktion wird scheinbar um eins verringert,

da der schnelle Schritt, sei er vorgelagert oder nachfolgend, vom sehr viel langsameren verdeckt wird.

Es ist ein Nachteil des Verfahrens der formalen Integration bei Folgereaktionen, eine Reihe von Einzelergebnissen zu liefern, die nur für jeweils wenige Wellenlängenkombinationen gelten. Zudem sind eine Reihe von Fehlerquellen zu berücksichtigen, die dazu führen können, daß einzelne Wellenlängenkombinationen kein oder ein falsches Ergebnis liefern. Besser ist daher auf jeden Fall ein Verfahren, daß alle Wellenlängen in ihrer Gesamtheit bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt.

3) Die Meßwerte, die aus verschiedenen Wellenlängen miteinander kombiniert werden, müssen zur exakt selben Zeit registriert worden sein. Das stellt gegenüber Reaktionen vom Rang eins eine wichtige Einschränkung dar. Dort sind keine Wellenlängen miteinander kombiniert worden, vielmehr handelte es sich um Relativmethoden innerhalb der einzelnen Wellenlängen. In der Praxis ist es bei Einsatz von klassischen Geräten nicht möglich, ein komplettes Spektrum zu ein und derselben Zeit zu registrieren. Daher muß nachträglich eine Synchronisation [48] der Auswertungswellenlängen unter Berücksichtigung der Aufnahmegeschwindigkeit durchgeführt werden. Erst durch den Einsatz von Spektrometern auf Basis der Diodenarray-Technologie wird eine nachträgliche Synchronisation überflüssig, da hier das gesamte Spektrum quasi in Nullzeit in einem einzigen Vorgang registriert wird.

2.4.2.3 Folgereaktionen mit reversiblen Schritten

Handelt es sich bei dem betrachteten Reaktionssystem um eine Folgereaktion, bei der mindestens zwei Komponenten über ein Gleichgewicht miteinander verbunden sind, so können die Verfahren der formalen Integration nicht mehr zur unabhängigen Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten herangezogen werden. Bei den hier interessierenden Dunkelreaktionen ist es hingegen immer möglich, die Differentialgleichungssysteme, die den Reaktionsablauf beschreiben, geschlossen zu lösen. Aus der Kenntnis des daraus erhältlichen Konzentrations-Zeit-Verlaufes kann unter Berücksichtigung des Lambert-Beer'schen Gesetzes in allgemeiner Form ein theoretischer Extinktions-Zeit-Verlauf für jede Wellenlänge aufgestellt werden [99]. Kenngrößen sind dabei neben der Meßzeit, der Schichtdicke und der Ausgangskonzentration als unabhängige Größen die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten, die Extinktionskoeffizienten sowie eine durch das Lösungsmittel hervorgerufene Grundabsorption als unbekannte Größen. Die entsprechenden Gleichungssysteme sind sehr kompliziert und lassen sich i.a. nicht linearisieren. Eine Lösung ist nur noch über zeitaufwendige Iterationsverfahren zur Optimierung möglich, doch sind diese Verfahren bekannt und auf beliebig komplizierte Zusammenhänge anwendbar [100 - 102].

Selbst im Fall, daß das Differentialgleichungssystem nicht geschlossen lösbar ist, kann man mit numerischen Verfahren noch die gesuchte Lösung erhalten. In diesen Fällen wird der Konzentrations-Zeit-Verlauf aus dem entsprechenden Differentialgleichungssystem mit einem numerischen Verfahren berechnet [53]. Daran schließt sich eine Berechnung der Extinktionen sowie die Optimierungsrechnung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten an.

2.5 Numerische Auswertungsverfahren

Häufig treten als Lösungen der Differentialgleichungen komplizierterer Reaktionssysteme sehr komplexe Zusammenhänge auf. Eine Linearisierung bzw. geschlossene Auswertung ist in vielen Fällen nicht mehr möglich. Da in der heutigen Zeit sehr leistungsfähige Digitalcomputer zur Verfügung stehen, sollen an dieser Stelle numerische Verfahren beschrieben werden, mit denen eine Lösung solcher Problemstellungen möglich ist. Es handelt sich dabei vielfach um iterative Methoden, die sehr zeitaufwendig, aber universell anwendbar sind.

2.5.1 Numerische Differentiation

Eine große Schwierigkeit stellt die Differentiation von Meßwerten [79] dar. Da jeder einzelne Meßwert mit einem statistischen Fehler behaftet ist, erreicht man bei einer Differenzbildung immer eine Vergrößerung des relativen Fehlers. Die statistischen Fehler der Meßwerte addieren sich auf, während die abgeleitete Größe durch Differenzbildung ähnlich großer Werte kleiner wird. Damit verschlechtert sich das Signal/Rausch-Verhältnis.

Abhilfe kann man durch Glättung der Meßwerte schaffen. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß bei der Glättung nicht der eigentliche funktionale Zusammenhang beeinträchtigt werden darf.

Für äquidistante Meßwerte bietet sich das Verfahren nach **Savitzky** und **Golay** [103 - 106] an, bei dem ein durch den Benutzer wählbares Polynom niedrigen - meist dritten bis fünften - Grades an die Meß-

werte angepaßt wird. Eine lückenlose und stetige Anpassung gelingt hierbei, indem eine Maske, die den Geltungsbereich des Polynoms umfaßt, über die Meßwerte geschoben wird. Da man die entsprechenden Polynome kennt und ihre Koeffizienten aus den Meßwerten bestimmt, ist eine indirekte und glättende Ableitung der Meßwerte leicht möglich.

Bei nicht äquidistanten Meßwerten kann mittels einer regredierenden Spline-Funktion eine Glättung der Meßwerte erfolgen [53]. Zur Ableitung benutzt man dann entweder direkt aus der Interpolation ermittelte Stützwerte oder berechnet äquidistante Stützstellen und leitet diese nach der Methode von Savitzky und Golay ab.

2.5.2 Numerische Integration

Experimentelle Werte sind leichter zu integrieren als zu differenzieren. Es sind eine Reihe numerischer Integrationsverfahren bekannt [53, 79, 87], von denen die Methode nach Simpson am einfachsten anzuwenden ist und vielfach ausreichend genaue Werte liefert. Wenn die Anzahl Meßwerte nicht ausreicht, um eine Integration durchzuführen, können durch Interpolation weitere Stützstellen bereitgestellt werden. Dabei darf der Abstand der Meßwerte aber nicht zu groß sein, da sonst durch Interpolation größere Fehler entstehen als durch höhere Punktdichte die Integration genauer wird.

2.5.3 Optimierungsverfahren

Eines der wichtigsten Hilfsmittel bei der Untersuchung komplizierter Zusammenhänge stellt die Optimierungsrechnung dar. Zur Anwendung von Optimierungsverfahren muß einzig der funktionale Zusammenhang der zu untersuchenden Werte sowie ein Satz von Schätzparametern bekannt sein.

Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich der Anforderung an die Rechengeschwindigkeit sowie den Konvergenzradius. Ziel aller Verfahren ist eine optimale Anpassung der Meßwerte an den funktionalen Zusammenhang, der sich durch die Fehlerquadratsumme ausdrücken läßt. Diese Fehlerquadratsumme muß minimal werden.

2.5.3.1 Verfahren nach Gauss-Newton (Newton-Raphson)

Das mathematisch eleganteste Verfahren stellt das Newton-Raphson-Verfahren dar [53, 107]. Die Optimierung der Meßparameter wird hierbei auf eine mehrdimensionale Nullstellensuche der Ableitungen der Fehlerquadratsumme transformiert. Im Minimum der Fehlerquadratsumme werden alle partiellen Ableitungen der Fehlerquadratsumme nach den Optimierungsparametern gleich Null. Durch diese Differentiation erhält man so viele Gleichungen wie Parameter. Es muß dann ein System gekoppelter nichtlinearer Gleichungen zur Bestimmung der Unbekannten gelöst werden. Das dazu notwendige Lösungsverfahren wird durch ein mehrdimensionales Verfahren zur Bestimmung der gekoppelten Nullstellen in mehreren Gleichungen nach Newton bereitgestellt.

Die Berechnung der partiellen Ableitungen der Fehlerquadratfunktion zur Ermittlung der entsprechenden Jacobi-Matrix stellt dabei

den zeitaufwendigsten Schritt dar. Die Rechenzeit steigt mit der Anzahl der Unbekannten in der dritten Potenz an. Obwohl das Verfahren in der Nähe des Minimums der Fehlerquadratfunktion zwar quadratisch konvergiert, hat es den Nachteil eines kleinen Konvergenzradius sowie sehr großer Rechenzeiten bei umfangreichen Problemen. In der experimentellen Praxis wird es daher seltener eingesetzt.

2.5.3.2 Verfahren nach Nelder-Mead (Simplex-Verfahren)

Von größerer praktischer Bedeutung bei experimentellen Problemen sind Verfahren der Simplexoptimierung [107 - 113]. Die weiteste Anwendung findet das Verfahren von **Nelder** und **Mead** [114]. Die n Unbekannten spannen einen n-dimensionalen Raum auf. Zu Beginn der Optimierung gibt man einen Satz an Startparametern vor. Um diesen Schwerpunkt wird ein regelmäßiger Simplex des Grades n berechnet. In einem iterativen Suchprozeß wird die jeweils schlechteste Lösung gesucht und durch geometrische Operationen wie Spiegelung, Expansion und Kontraktion schrittweise eine Verbesserung gesucht. Zwar fehlt hier die konzeptionelle Eleganz des Newton-Raphson-Verfahrens mit seiner quadratischen Konvergenz, doch hängt die Rechenzeit linear von der Anzahl der Optimierungsparameter ab. Ein einziger Optimierungsschritt des Nelder-Mead-Verfahrens ist nicht so effektiv wie beim Newton-Raphson-Verfahren, doch können bei zunehmend umfangreicheren Problemen in der selben Zeit sehr viel mehr Einzelschritte durchgeführt werden. Da zudem der Konvergenzradius größer ist, ist dieses Verfahren bei experimentellen Problemstellungen besser geeignet.

2.5.3.3 Weitere Optimierungsverfahren

Neben den bisher abgehandelten Optimierungsverfahren sind noch eine Reihe weiterer Methoden bekannt [115 - 118]. Allen Verfahren gemeinsam ist die Minimisierung der Fehlerquadratfunktion. Sie unterscheiden sich nur durch die verwendete Suchstrategie.

Besonders hervorzuheben seien hier die Methoden des steilsten Abstiegs sowie ein Verfahren nach **Meites** [119]. Da die Suchstrategien immer uneffektiver werden, bleiben diese Verfahren auf wenige Sonderfälle beschränkt.

2.6 Ermittlung von Intermediatspektren

Zu einer vollständigen kinetischen Analyse gehören auch Informationen über die einzelnen Komponenten einer Reaktion. Wenn man die Spektren der einzelnen Komponenten kennt, kann man häufig Schlußfolgerungen über ihre Struktur ziehen und damit Aussagen über den Mechanismus der Reaktion machen.

Zur Ermittlung der Spektren der Einzelkomponenten kann man eine Reihe von experimentellen und numerischen Methoden heranziehen.

2.6.1 Experimentelle Bestimmung mit Hilfe der HPLC

Eine direkte experimentelle Bestimmung macht sich die Möglichkeiten moderner analytischer Methoden zunutze. Leitet man das Reaktionsgemisch über eine HPLC-Säule, so kann bei Wahl geeigneter Trennbedingungen eine Aufspaltung in die Einzelkomponenten [66, 67] erfolgen. Wenn nun als Detektor ein Diodenarray-Spektrometer [60, 61, 63, 64] eingesetzt wird, so können beim Durchströmen des Eluats im Detektor in geringen Zeitabständen komplette UV-Spektren aufgenommen werden. Diese Spektren entsprechen bei vollständiger Trennung den Spektren der Einzelkomponenten im verwendeten Laufmittel.

Allerdings ist eine experimentelle Bestimmnug mittels HPLC durch eine Reihe von Nebenbedingungen eingeschränkt. So ist diese Methode nur bei hinreichend langsamen Reaktionen anwendbar, da die Aufnahme eines Chromatogramms i.a. einige Minuten dauert. Weiterhin ist die Anwendung vorwiegend auf Photoreaktionen beschränkt. Bei thermischen Reaktionen läuft die Umsetzung auch innerhalb der Säule weiter ab. Durch das Trennsystem sind sogar noch störende Nebenreaktionen möglich. Zudem ist das bei der Reaktion verwendete Lösungsmittel häufig nicht als Laufmittel in der Trennsäule geeignet oder kann die Trennphase sogar zerstören [120, 121]. So sind stark alkalische Lösungsmittel nicht einsetzbar, da sie auf Kieselgelbasis aufgebaute stationäre Phasen angreifen. Man muß daher häufig vor der chromatographischen Trennung das Lösungsmittel modifizieren und beeinflußt dabei auf jeden Fall das spektrale Verhalten der Probelösung, wenn nicht sogar den Reaktionsablauf.

2.6.2 Extrapolation über E-Diagramme

Ein einfaches graphisches Verfahren basiert auf den E-Diagrammen und kann direkt mit den Meßdaten durchgeführt werden. Die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Komponenten bei den verschiedenen Wellenlängen ergeben sich dabei aus den Schnittpunkten der an die einzelnen Teilgeraden im E-Diagramm gelegten Tangenten [45, 46, 68, 81]. Nachteilig ist die geringe Genauigkeit des Verfahrens sowie die Schwierigkeit der Automatisierung.

2.6.3 Berechnung aus den Reaktionsspektren

Bisher haben sich die abgehandelten Verfahren der formalen Kinetik auf die Bestimmung des Ranges der Reaktion sowie der Geschwindigkeitskonstanten beschränkt. Hat man die Reaktion spektralphotometrisch verfolgt, so liegen in den Reaktionsspektren noch weitere Informationen über die Spektren der Einzelkomponenten verschlüsselt vor. Die Gewinnung dieser Informationen ist auf numerischem Weg leicht möglich.

Wenn man den Rang der Reaktion sowie die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt hat, so kann man die Konzentrationen jeder Komponente zu jeder Zeit berechnen. Für die einzelnen Konzentrationen gilt die Beziehung :

$$c_i = f(k_1 \cdots k_n, t) \qquad (32)$$

Zusammen mit dem experimentell bekannten Extinktions-Zeit-Verlauf erhält man ein in der Regel überbestimmtes lineares Gleichungssystem :

$$A_\lambda = \left(\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{\lambda,i} \cdot c_i \right) d \qquad (33)$$

bzw. in Matrixschreibweise :

$$\boldsymbol{A} = \cdot \boldsymbol{\epsilon}\ \boldsymbol{c}\ d \qquad (34)$$

$$\boldsymbol{\epsilon}\ \boldsymbol{c} = \frac{\boldsymbol{A}}{d} \qquad (35)$$

Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten ist durch die Ermittlung der Lösungen des Gleichungssystems in einer inversen Mehrkomponentenanalyse möglich. Im Unterschied zu den in der Literatur beschriebenen Mehrkomponentenanalysen [122 - 127], bei denen i.a. die Extinktionskoeffizienten der Einzelkomponenten bekannt sind und die Konzentrationen bestimmt werden sollen, erfordert es die Problemstellung einer inversen Mehrkomponentenanalyse, aus den gemessenen Extinktionswerten sowie dem bekannten Konzentrations-Zeit-Verlauf - der sich aus der geschlossenen Lösung des zugrundeliegenden Differentialgleichungssystems sowie den Kenngrößen der Reaktion, d.h. Geschwindigkeitskonstanten und Meßzeiten, ergibt - über ein in der Regel überbestimmtes Gleichungssystem für jede einzelne Wellenlänge die unbekannten Extinktionskoeffizienten der Einzelkomponenten zu bestimmen. Die Überbestimmtheit ergibt sich aus der Tatsache, daß eine zuverlässige Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten besonders bei komplizierten Folgereaktionen eine deutlich größere Zahl an Meßpunkten - d.h. Zeiten - erfordert als Komponenten auftreten. Während bei herkömmlichen Mehrkomponentenanalysen die

wellenlängenabhängige Matrix der Extinktionskoeffizienten mehrdimensional ist und der Konzentrationsvektor eine eindimensionale Größe darstellt, erhält man bei einer inversen Mehrkomponentenanalyse neben der nun mehrdimensionalen Matrix der zeitabhängigen Einzelkonzentrationen die unbekannten Extinktionskoeffizienten als einen eindimensionaler Vektor. Dessen Werte lassen sich mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmen nach :

$$\epsilon \; c \; c^T = \frac{A}{d} \; c^T \qquad (36)$$

Mit

$$D' = \frac{A}{d} \; c^T \qquad (37)$$

und

$$c' = c \; c^T \qquad (38)$$

erhält man das n·n-Gleichungssystem

$$\epsilon \; c' = D' \qquad (39)$$

das nach bekannten Methoden [52, 53, 79, 87] gelöst werden kann.

Den spektralen Verlauf jeder einzelnen Komponente erhält man durch Aufstellung der Gleichungssysteme für jede einzelne Wellenlänge und Ermittlung der jeweiligen Extinktionskoeffizienten.

Mit einem modernen Digitalcomputer ist diese Berechnung einfach und schnell durchführbar [87]. Da hierbei keine Eingriffe in das Reaktionssystem durchgeführt werden und im Fall des richtigen zugrundegelegten Mechanismus mit ausreichendem numerischen Aufwand auch die exakten Extinktionskoeffizienten erhalten werden, ist dieses Verfahren den anderen Methoden überlegen.

2.7 Gliederung der kinetischen Analyse einer spektralphotometrisch verfolgten Reaktion

Der Ablauf der kinetischen Analyse ist in einem Flußdiagramm (Abb. 5) dargestellt.

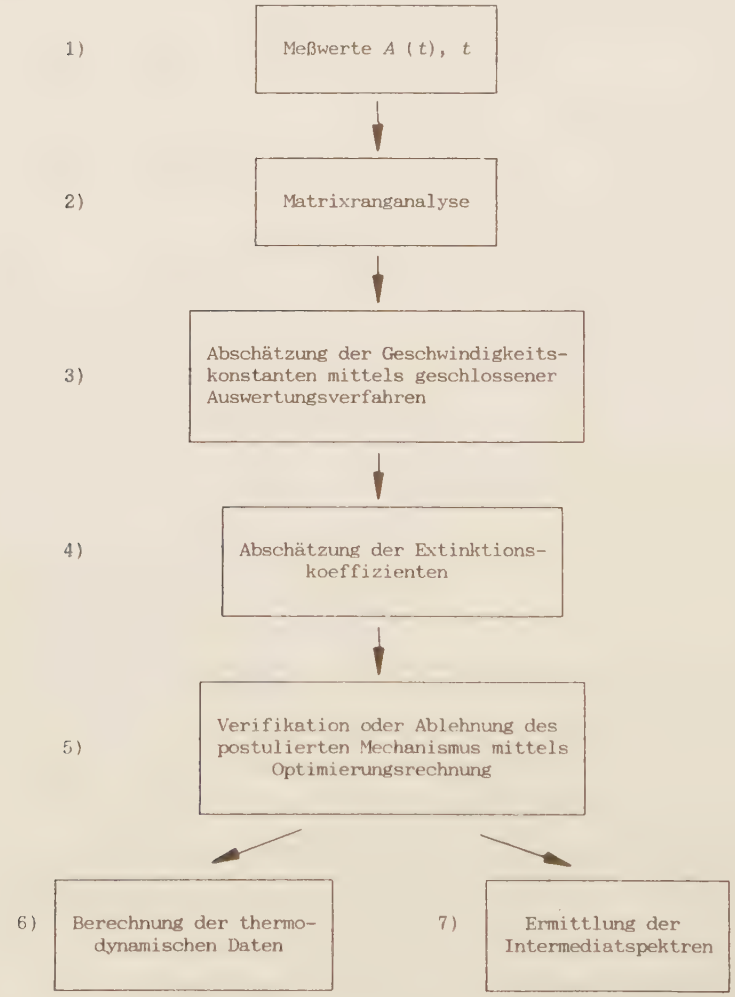


Abb. 5 : Flußdiagramm des Ablaufs der kinetischen Analyse

Alle in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen werden bei mehreren Temperaturen bzw. Alkalikonzentrationen durchgeführt und spektralphotometrisch verfolgt. Aus den für jeden Parametersatz - d.h. für jede einzelne Temperatur bzw. jede Alkalikonzentration - erhaltenen Reaktionsspektren wählt man die für eine kinetische Untersuchung relevanten Wellenlängen nach dem Kriterium aus, daß Bereiche mit großen Extinktionsänderungen im Verlauf der Reaktion zur Auswertung herangezogen werden. Die Extinktionswerte bei diesen Wellenlängen, die zudem eine Funktion der Zeit darstellen, liefern die experimentelle Meßwertmatrix $A(\lambda, t)$ (s. Abb. 5, Teil 1, bzgl. des Aufbaus der Meßwertmatrix vgl. [41]).

An die Datenreduktion auf relevante Wellenlängen schließt sich die Matrixranganalyse zur Bestimmung der Anzahl der linearen Teilreaktionen an (Abb. 5, Teil 2). Die Matrixranganalyse kann sowohl graphisch als auch numerisch durchgeführt werden (s. Kap. 2.3 - 2.3.2) und reduziert die Vielfalt der denkbaren Reaktionsschemata auf einen einzigen Rang. Während die Ordnung der Reaktion durch die experimentellen Randbedingungen meist auf einen Wert von eins gebracht werden kann, ist an dieser Stelle noch keine Aussage darüber möglich, ob es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt oder ob die einzelnen Teilschritte vollständig ablaufen.

Als Folge der numerischen Matrixranganalyse erhält man den Rang der Reaktion. Anhand dieser Größe wird das geeignete geschlossene Lösungsverfahren ausgewählt und in erster Näherung die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten durchgeführt (s. Abb. 5, Teil 3, vgl. Kap. 2.4 - 2.4.2.2).

Im nächsten Schritt der kinetischen Analyse werden auf der Basis der Meßwerte sowie der durch die geschlossene Auswertung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten die Extinktionskoeffizienten der einzelnen

Komponenten des postulierten Reaktionsablaufes abgeschätzt (s. Abb. 5, Teil 4, vgl. Kap. 2.6.3).

Die endgültige Verifikation bzw. Ablehnung des postulierten Reaktionsmechanismus wird mit Hilfe einer Optimierungsrechnung durchgeführt (s. Abb. 5, Teil 5). An dieser Stelle müssen alle denkbaren Reaktionsabläufe untersucht werden, d.h. für jede Teilreaktion muß das Vorliegen von Gleichgewichtsschritten diskutiert werden (vgl. Kap. 8.2 bzgl. einer Auswahl verschiedener denkbarer Reaktionsmechanismen). Man kennt das dem postulierten Reaktionsablauf zugrundeliegende Differentialgleichungssystem und kann aus dessen Lösung mit den aus der geschlossenen Lösung erhältlichen Schätzwerten für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten den Konzentrations-Zeit-Verlauf für jede Reaktionskomponente berechnen (vgl. Kap. 8.1). Zusammen mit den Schätzwerten für die Extinktionskoeffizienten kann daraus über das Lambert-Beer'sche Gesetz der entsprechende Extinktions-Zeit-Verlauf für die einzelnen Auswertungswellenlängen bestimmt werden. In einer Optimierungsrechnung (vgl. Kap. 2.5.3 - 2.5.3.3 bzgl. geeigneter Verfahren) werden die unbekannten Parameter der Reaktion - d.h. die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten sowie die Extinktionskoeffizienten - so variiert, daß die Summe der Fehlerquadrate, die hier definiert sind als Quadrate der jeweiligen Differenz aus gemessenen und berechneten Extinktionswerten, minimal wird. Während eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Extinktionswerten für jede Wellenlänge und jede Zeit zur Verifikation des postulierten Reaktionsablaufes führt, zwingen Abweichungen, die außerhalb der Meßgenauigkeit liegen (vgl. Kap. 5.1), zur Ablehnung und Diskussion eines anderen Mechanismus, der dann nach denselben Kriterien verifiziert werden muß.

Die Bestimmung der thermodynamischen Daten (s. Abb. 5, Teil 6) schließt sich an die Auswertung aller zu einem Reaktionsablauf gehörigen Messungen an. Bei Reaktionen mit pseudo-Ordnung wird die Reaktionsordnung sowie die Geschwindigkeitskonstante der tatsächlichen Reaktionsordnung für jede Temperatur aus einer Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Konzentration des Reaktionspartners mit überschüssiger Konzentration für jede einzelne Temperatur bestimmt (s. Kap. 4.2.9). Trägt man die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten gegen die absolute Temperatur auf, so erhält man letztendlich die gesuchten thermodynamischen Parameter, d.h. die Aktivierungsdaten der Reaktion (s. Kap. 4.2.9).

Unabhängig von der Bestimmung der Aktivierungsdaten der Reaktion ist es bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten (s. Abb. 5, Teil 5) möglich, aus den Reaktionsspektren die Spektren der Intermediate zu berechnen (s. Abb. 5, Teil 7, vgl. Kap. 2.6.3). Im Gegensatz zur Abschätzung der Extinktionskoeffizienten im Verlauf der kinetischen Analyse, bei der diese Berechnung nur an den analytischen Positionen relevant ist, führt man sie nun für jede einzelne Meßwellenlänge durch und erhält die Spektren der Intermediate als wellenlängenabhängige Lösung von Gl. 39. Anhand der berechneten Intermediatspektren läßt sich erneut die Relevanz des postulierten Reaktionsmechanismus überprüfen. Die berechneten Spektren müssen mit den Spektren übereinstimmen, die man aufgrund des postulierten Reaktionsmechanismus für die Struktur der formulierten Intermediate erwartet. Häufig sind in der Literatur allerdings nur ähnliche Strukturen beschrieben, so daß von daher auch nur qualitative Vergleiche möglich sind. Immer gilt aber für ein Absorptionsspektrum, daß ein stetiger Verlauf $\varepsilon(\lambda)$ beobachtet wird und zudem alle Extinktionskoeffizienten größer als Null sein müssen.

Das beste Ergebnis der kinetischen Analyse kann nur sein, daß mit den gegenwärtig vorhandenen experimentellen und numerischen Methoden kein Widerspruch zu dem postulierten Zeitgesetz und Mechanismus gefunden wird.

2.8 Schnelle Reaktionen

Langsame Reaktionen mit Halbwertszeiten größer als ca. 30 s können gut mit den Methoden der klassischen Kinetik untersucht werden. Die zuvor auf die Reaktionstemperatur gebrachten Reaktionsteilnehmer werden in flüssiger oder gelöster Form in einem geeigneten thermostatisierten Reaktionsgefäß zusammengebracht und durch intensives Schütteln durchmischt. Im Fall spektroskopisch zu erfolgender Untersuchungen kann die Mischung in einer Tandemküvette durchgeführt werden und das Schütteln der zuvor getrennten Einzelkomponenten zu einem definierten Startzeitpunkt erfolgen.

Bei schnellen Reaktionen ist eine andere Verfahrensweise notwendig [128, 129]. Wenn die Halbwertszeit der zu untersuchenden Reaktion unterhalb von ca. 30 s liegt, so ist während des manuellen Mischprozesses schon ein großer Teil der Reaktion abgelaufen, bevor die Registrierung der Meßwerte erfolgen kann. Daher bieten Fließsysteme für Reaktionen im ms- bis s-Bereich eine geeignetere Untersuchungsmethode. Man unterscheidet prinzipiell zwei Arten von Fließsystemen.

2.8.1 Continuous-Flow

Bei der Methode des Continuous-Flow [130 - 132] werden die beiden thermostatisierten Reaktanden durch je eine eigene Zuleitung in die Mischkammer geführt. Durch eine geeignete geometrische Ausformung der Mischkammer muß eine schnelle und vollständige Verwirbelung der Komponenten gewährleistet sein. Das Reaktionsgemisch durchströmt dann das thermostatisierte Reaktionsrohr. Zur Verfolgung des Reaktionsablaufes kann man das Gemisch entweder eine bestimmte Reaktionsstrecke durchlaufen lassen und dann an diesem Ort nach Einstellung eines stationären Zustandes die Konzentration messen - für eine Auswertung sind mehrere Messungen bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten erforderlich - oder man wartet die Einstellung eines stationären Zustandes ab und mißt die Konzentrationen nach unterschiedlichen Reaktionsstrecken bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit. Das Problem der Zeitabhängigkeit der Meßwerte ist hierbei in eine Ortsabhängigkeit transformiert worden.

In beiden Fällen sind prinzipiell alle physikalischen Analysemethoden geeignet, doch bieten sich auch hier spektroskopische Verfahren an.

2.8.2 Stopped-Flow

Eine sehr weite Verbreitung hat die Methode des Stopped-Flow [133 - 136] gefunden. Wenn man spezielle Mischkammern benutzt, kann man schnelle Reaktionen mit Halbwertszeiten im Millisekundenbereich untersuchen. Die Reaktionspartner befinden sich in zwei Vorratsspritzen mit gekoppelten Kolben. Durch gleichzeitiges Einpressen beider

Kolben werden die Reaktanden durch eine thermostatisierte Zuführungsstrecke in die Mischkammer gebracht und dort intensiv verwirbelt. Daran schließt sich direkt das Reaktionsrohr an, das durch eine weitere Spritze abgeschlossen wird. Sobald der Kolben der Auffangspritze durch die einströmenden Reaktanden seinen Anschlag berührt, ist der Mischungs- und Strömungsvorgang beendet. Gleichzeitig sind bis zum selben Augenblick frische Reaktanden in das Reaktionsrohr gebracht worden, so daß der Reaktionsablauf dort noch nicht weit fortgeschritten ist. Daher läßt sich der Reaktionsablauf quasi direkt nach der Mischung z.B. mit spektralphotometrischen Methoden verfolgen, wobei der anschlagende Kolben mit einem Signal die Registrierung des Meßvorganges starten kann. Ein bedeutender Vorteil der Methode des Stopped-Flow ist die Gewinnung aller Meßdaten aus einem einzigen Ansatz, da hier nicht für jeden Meßpunkt eine unterschiedliche Reaktionsstrecke oder Strömungsgeschwindigkeit eingestellt werden muß. Abgesehen vom schnellen Mischungsvorgang handelt es sich um dasselbe Meßprinzip wie im Falle der klassischen kinetischen Verfahren.

Zur Detektion geeignet [137 - 140] sind hier vor allem Diodenarray-Spektrometer [141], da nur diese ein komplettes Spektrum in kurzer Zeit registrieren können. Will man klassische Spektrometer verwenden, so ist für jede einzelne Wellenlänge ein Reaktionsansatz erforderlich.

2.8.3 Relaxationsverfahren

Noch schnellere Reaktionen mit Halbwertszeiten unterhalb einer Millisekunde sind auch mit schnellen Strömungsverfahren nicht mehr erfaßbar. In diesen Fällen ist es erforderlich, den zur Reaktion führenden Ungleichgewichtszustand im Reaktionsraum selbst herzustellen. Hierzu eignen sich insbesondere von **Eigen** [142 - 144] entwickelte Relaxationsverfahren. Der Ungleichgewichtszustand wird dabei durch Temperatursprung [145, 146], Drucksprung [147 - 150] oder eine Blitzlicht- bzw. Laserphotolyse [151 - 153] herbeigeführt. Zur Verfolgung des zeitlichen Ablaufs der Reaktion sind nur extrem schnelle physikalische Methoden geeignet. Dazu zählen spektroskopische Methoden bei fester Wellenlänge. Problematisch ist die Registrierung der Meßwerte. Hierzu zieht man häufig Transientenrekorder bzw. Speicheroszillographen heran, da die sonst vielfach eingesetzten Mikrocomputer zu langsam sind. Nach einer beendeten Messung können diese allerdings die Daten von dem als Puffer dienenden Transientenrekorder übernehmen.

Unabhängig vom tatsächlichen Reaktionsverlauf erhält man bei der Auswertung von Meßreihen, die über Ungleichgewichtsmethoden entstanden sind, immer einen funktionalen Zusammenhang, der einem Zeitgesetz erster Ordnung entspricht [154]. Diese Tatsache resultiert daraus, daß das System mit Hilfe der Relaxationsmethoden nur um einen sehr kleinen Betrag aus der Gleichgewichtslage gebracht worden ist.

3 Protolysegleichgewichte

3.1 Gleichgewichte in Alkohol-Puffer-Gemischen

Wenn Solvolysereaktionen in Gemischen aus Puffern bzw. Alkalilösungen und anderen Lösungsmitteln [155 - 161] stattfinden, so muß prinzipiell erst einmal geklärt werden, ob die einzelnen Lösungsmittelbestandteile nicht miteinander wechselwirken. Die mit Wasser mischbaren polaren Lösungsmittel werden daher auch in zwei größere Gruppen unterteilt [162] :

1) Protische Lösungsmittel wie Alkohole, Carbonsäuren und Amine haben gleichzeitig nukleophile als auch elektrophile Eigenschaften. Mit ihren freien Elektronenpaaren können sie sowohl Substanzen mit Elektronendefizit nukleophil als auch andere Substanzen mit Elektronenüberschuß über Wasserstoffbrückenbindungen elektrophil beeinflussen. Als Folge dieser Eigenschaften liegen sie meist assoziiert vor und können bei nukleophilen Substitutionen sowohl Kationen als auch Anionen solvatisieren. Der Grad der Assoziation und die Möglichkeit der Solvatation hängt stark von der Struktur des organischen Molekülteiles ab. So nimmt in der homologen Reihe der Alkohole die Assoziation und das Solvatationsvermögen für polare Stoffe mit steigender Kettenlänge des organischen Restes ab. Eine weitere Folge der sowohl nukleophilen als auch elektrophilen Eigenschaften dieser Substanzklasse ist die Konkurrenz der einzelnen Stoffe in Mischungen untereinander. Beschränkt man sich hier auf die für die späteren kinetischen Untersuchungen relevanten Alkohole, so sind zwei Konkurrenzreaktionen in Mischungen aus Pufferlösungen und Alkoholen zu berücksichtigen :

Die Reaktion

$$OH^{\ominus} + ROH \rightleftharpoons H_2O + RO^{\ominus} \qquad (40)$$

beschreibt die Konkurrenz zwischen Hydroxidionen und Alkoholmolekülen um die vorhandenen Protonen. Die gesamte verfügbare Protonenkonzentration wird durch die Basenkonzentration - im Falle reiner Hydroxidlösungen - bzw. durch den pH-Wert einer Pufferlösung bestimmt, wobei im Fall der Pufferlösungen berücksichtigt werden muß, daß die in der Literatur angegebenen pH-Werte von Standardpuffern sich auf rein wässrige Lösungen ohne Zusatz von Alkoholen [163, 164] beziehen. Die jeweilige Gleichgewichtslage wird durch die Dissoziationskonstanten des Wassers, des Alkohols und die Protonenaffinität des Alkohols festgelegt.

Weiterhin gibt es eine Konkurrenzreaktion der stark nukleophilen Hydroxidionen und Alkoholationen um das Zielmolekül :

$$OH^{\ominus} + M \longrightarrow M-OH^{\ominus} \qquad (41)$$

bzw.

$$RO^{\ominus} + M \longrightarrow M-OR^{\ominus} \qquad (42)$$

Welche Reaktion nun allein eintritt oder bevorzugt wird, hängt sowohl von der Gleichgewichtskonzentration der Reaktionspartner Hydroxid und Alkoholat, die durch thermodynamische Größen wie Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden, als auch von deren jeweiliger Nukleophilie ab. Die Nukleophilie [165, 166] ist eine scheinbare - kinetisch bedingte - Größe, die sich aus dem

Quotienten einer gemessenen Reaktivität und der Acidität des jeweiligen Alkohols berechnet. Im allgemeinen verwendet man relative Zahlenwerte.

Reeve [167] hat die einfachen Alkohole hinsichtlich ihrer Nukleophilie untersucht und dabei folgende Reihenfolge ermittelt :

$$MeO^{\ominus} \gg HO^{\ominus} > EtO^{\ominus} \gg i\text{-}PrO^{\ominus} \qquad (43)$$

Es ist daher zu erwarten, daß in Mischungen aus Puffern mit Methanol eine reine Solvolysereaktion auftritt, während bei den höheren Alkoholen zunehmend die Alkoholyse zugunsten einer einfachen Hydrolyse zurückgedrängt wird.

2) Die zweite große Substanzklasse der polaren organischen Lösungsmittel wird durch die dipolar-aprotischen Solventien repräsentiert. Hierunter fallen z.B. Dioxan [168] und Acetonitril. Diese Verbindungen können keine Wasserstoffbrückenbindungen eingehen und deshalb Anionen nicht gut solvatisieren. Daher bewirken sie trotz ihrer teilweise sehr hohen Dielektrizitätskonstanten normalerweise keine S_N1-Reaktionen. Hingegen verlaufen S_N2-Reaktionen, bei denen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt keine Anionen gebildet werden, in solchen Lösungsmitteln leicht.

Im Fall des Acetonitrils ist eine alkalische Hydrolyse des Lösungsmittels selber nach

$$MeCN + H_2O \longrightarrow MeCONH_2 \qquad (44)$$

zu dem entspechenden Carbonsäureamid zu berücksichtigen. Diese Reaktion beeinflußt nicht nur die Zusammensetzung des Lösungs-

mittelgemisches und damit eventuell den Reaktionsablauf, sondern macht sich bei einem Einstrahlphotometer auch im Spektrum bemerkbar.

3.2 Bestimmung der Alkoholatkonzentration

Bei der kinetischen Untersuchung von Reaktionen in alkoholischen Pufferlösungen kann man die Zusammensetzung des Lösungsmittels also nicht einfach aus dem angesetzten Puffer bzw. der Puffertabelle entnehmen, sondern es ist erforderlich, die Gleichgewichtskonzentrationen experimentell zu bestimmen. Hinzu kommt noch, daß die Gleichgewichtskonzentrationen temperaturabhängig sind.

Prinzipiell stehen zwei physikalisch-chemische Methoden zur Analyse der Lösungsmittelgemische zur Verfügung :

3.2.1 Elektrochemische Bestimmungsmethoden

Wenn man die Zusammensetzung ionischer Systeme untersuchen will, bieten sich zuerst elektrochemische Methoden an. Zur Bestimmung der pH-Werte wässriger Systeme sind eine Reihe elektrochemischer Untersuchungsmethoden bekannt [169], von denen die sog. Glaselektrode am häufigsten und am einfachsten eingesetzt wird. Der potentialbildende Vorgang findet dabei an einer Glasmembran statt, die eine Lösung bekannten pH-Wertes einschließt. Die Potentialdifferenz zwischen beiden Lösungen ist direkt proportional zu deren pH-Differenz. Nachteilig ist bei dieser Methode sowohl der Einfluß der Zusammensetzung der Glasmembran als auch die Empfindlichkeit der Quellschicht der Glasmembran

gegenüber stärker alkalischen Lösungen, in denen Abweichungen der gemessenen pH-Werte von den tatsächlichen pH-Werten auftreten (Alkalifehler). Zudem bleibt die Anwendung der Glaselektrode primär auf wässrige Lösungen beschränkt, da Mischungen aus Wasser und Alkoholen [170, 171] zu weiteren Störeffekten führen.

3.2.2 Spektroskopische Bestimmungsverfahren

Aus diesen Gründen zieht man zur Untersuchung wässrig-alkoholischer Systeme besser spektroskopische Methoden heran. Eine direkte spektroskopische Untersuchung ist allerdings nicht möglich, da die interessierenden Spezies Hydroxid und Alkoholat erst unterhalb von 250 nm eine Endabsorption im UV-Spektrum aufweisen, die sich zudem für beide Komponenten nicht wesentlich unterscheidet. Außerdem sind in diesem Spektralgebiet Störeinflüsse durch das Lösungsmittel selbst zu erwarten, die eine exakte Bestimmung der Zusammensetzung erschweren.

3.2.2.1 Kopplung mit einem Indikatorgleichgewicht

Koppelt man hingegen die Bestimmung der Alkalikonzentration mit einem Indikatorgleichgewicht, so kann die Hydroxid- bzw. Alkoholatkonzentration hervorragend spektroskopisch ermittelt werden.

Grundlage dieser Analysemethode ist die Tatsache, daß ein geeigneter Indikator - z.B. ein Phenol - in Lösung nur unvollständig dissoziiert und die beiden Formen des Indikators sich in weiten Bereichen der jeweiligen Spektren unterscheiden [57] :

$$Ar-OH + (OH^{\ominus}, RO^{\ominus}) \longrightarrow Ar-O^{\ominus} + (H_2O, ROH) \qquad (45)$$

Wenn man die Dissoziationskonstante des Indikators kennt und mit Hilfe der ebenfalls bekannten Extinktionskoeffizienten beider Formen des Indikators aus dem UV-Spektrum der mit dem Indikator in bekannter Konzentration versetzten Meßlösung die Konzentrationen beider Formen bestimmt, so ist der Gesamtalkaligehalt der Lösung und damit auch die Konzentration an Hydroxid und Alkoholat berechenbar.

3.2.2.2 Henderson-Hasselbach'sche Gleichung

Für das oben aufgeführte Indikatorgleichgewicht gilt die Konzentrationsbeziehung

$$c_0 = c_{ArOH} + c_{ArO^{\ominus}} \qquad (46)$$

Die Extinktion A_g bei einer Wellenlänge ist gegeben zu

$$A_g = (\varepsilon_{ArOH}\, c_{ArOH} + \varepsilon_{ArO^{\ominus}}\, c_{ArO^{\ominus}})\, d \qquad (47)$$

Definiert man einen scheinbaren Extinktionskoeffizienten ε_g nach

$$\varepsilon_g = \frac{A_g}{c_0 d} \qquad (48)$$

so erhält man die Zusammenhänge :

$$\frac{c_{ArOH}}{c_0} = \frac{\varepsilon_{ArO^\ominus} - \varepsilon_g}{\varepsilon_{ArO^\ominus} - \varepsilon_{ArOH}} \qquad (49)$$

bzw.

$$\frac{c_{ArO^\ominus}}{c_0} = \frac{\varepsilon_g - \varepsilon_{ArOH}}{\varepsilon_{ArO^\ominus} - \varepsilon_{ArOH}} \qquad (50)$$

Über die Gleichgewichtskonstante der protolytischen Reaktion

$$K = \frac{c_{ArO^\ominus}\ c_{H_3O^\oplus}}{c_{ArOH}\ c_{H_2O}} \qquad (51)$$

bzw.

$$K' = K \cdot c_{H_2O} = \frac{c_{ArO^\ominus}\ c_{H_3O^\oplus}}{c_{ArOH}} \qquad (52)$$

bei der infolge der Beschränkung auf verdünnte Lösungen die Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt werden können, gelangt man durch Einsetzen der entsprechenden Werte bzw. der Verknüpfung

$$pH' = -\lg \left(c_{H_3O^\oplus}, c_{ROH_2^\oplus} \right) \qquad (53)$$

zu der Henderson-Hasselbach'schen Gleichung [172 - 177] :

$$pH' = \lg \frac{\varepsilon_{ArOH} - \varepsilon_g}{\varepsilon_g - \varepsilon_{ArO^\ominus}} + pK' \qquad (54)$$

3.2.2.3 Berechnung des Gesamtalkaligehaltes

Kennt man also für ein vorgegebenes Indikatorsystem die Extinktionskoeffizienten sowie die Dissoziationskonstante K - für die zusätzlich noch die Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit bekannt sein muß - , so kann der Gesamtalkaligehalt berechnet werden. Nach der modifizierten Definition der Henderson-Hasselbach'schen Gleichung ergibt sich der Gesamtalkaligehalt nach

$$\left\{c_{OH^{\ominus}},\ c_{RO^{\ominus}}\right\} = 10^{pH' - pK'_w} \qquad (55)$$

Die Bestimmung des Gesamtalkaligehaltes - in rein wässrigen Lösungen identisch mit der Bestimmung der Hydroxidkonzentration - muß allerdings für jede untersuchte Temperatur neu durchgeführt werden, da die Pufferlösungen infolge der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur ihre pH-Werte ändern.

Der Indikator wird nach dem Kriterium ausgewählt, daß sein pK-Wert in der gleichen Größenordnung liegt wie die pH-Werte der zu untersuchenden Pufferlösungen, um im Gebiet der stärksten Steigung der s-förmig gekrümmten $\varepsilon\,(pH)$- Kurve zu arbeiten. Für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Puffergemische im Bereich von pH 9.8 bis pH 11.9 hat sich p-Kresol als geeigneter Indikator erwiesen [178 - 184].

3.2.2.4 Berechnung der Alkoholatkonzentration

In Mischungen aus Pufferlösungen und Alkoholen besteht zusätzlich noch das Gleichgewicht zwischen Alkoholat und Hydroxid.

Im einzelnen sind folgende Gleichgewichtskonstanten zu berücksichtigen :

$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + OH^{\ominus} \qquad K_W = c_{H_3O^{\oplus}}\, c_{OH^{\ominus}} \qquad (56)$$

$$2\ ROH \rightleftharpoons ROH_2^{\oplus} + RO^{\ominus} \qquad K_1 = c_{ROH_2^{\oplus}}\, c_{RO^{\ominus}} \qquad (57)$$

$$ROH + H_3O^{\oplus} \rightleftharpoons ROH_2^{\oplus} + H_2O \qquad K_2 = \frac{c_{ROH_2^{\oplus}}\, c_{H_2O}}{c_{ROH}\, c_{H_3O^{\oplus}}} \qquad (58)$$

$$ROH + OH^{\ominus} \rightleftharpoons RO^{\ominus} + H_2O \qquad K_3 = \frac{c_{RO^{\ominus}}\, c_{H_2O}}{c_{ROH}\, c_{OH^{\ominus}}} \qquad (59)$$

Dabei beschreibt K_W das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers [185], K_1 das Dissoziationsgleichgewicht des Alkohols [186, 187], K_2 seine Protonenaffinität [159, 188 - 190] und K_3 schließlich das gesuchte Gleichgewicht zwischen Alkoholat- und Hydroxidionen [155, 188, 191, 192]. Der Gesamtalkaligehalt setzt sich zusammen nach

$$c_{Alk} = c_{OH^{\ominus}} + c_{OR^{\ominus}} \qquad (60)$$

während das Verhältnis

$$S = \frac{c_{ROH}}{c_{H_2O}} \qquad (61)$$

die Grundzusammensetzung der Lösung beschreibt.

Die für eine Solvolysereaktion bedeutende Alkoholatkonzentration kann demnach berechnet werden nach :

$$c_{OR^{\ominus}} = \frac{K_3 \, c_{Alk} \, s}{K_3 s + 1} \qquad (62)$$

Es ist somit für aus Alkoholen und Puffern beliebig zusammengesetzte Lösungen möglich, die für die kinetischen Auswertungen benötigten Alkoholatkonzentrationen auf rein spektroskopischem Wege zu bestimmen. Ebenso kann spektroskopisch der pH-Wert und damit die Hydroxidkonzentration einer reinen Pufferlösung bzw. eines Gemisches aus einer Pufferlösung mit einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel ermittelt werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Aufbau des kinetischen Arbeitsplatzes

Die kinetischen Untersuchungen wurden mit der folgenden apparativen Ausstattung durchgeführt :

Das Spektrometer Lambda 3840 der Firma Perkin-Elmer basiert auf der modernen Diodenarray-Technik und ermöglicht die Aufnahme eines kompletten UV-Spektrums in kurzer Zeit (zwischen 2s und 30s je nach Meßbereich und Auflösung). Die Steuerung des Spektrometers sowie die Erfassung und Abspeicherung der bei den Messungen anfallenden Daten erfolgt über den Professional Computer PE 7500 der Firma Perkin-Elmer mit Hilfe des Programms 'PECUV' sowie einer speziellen Diodenarray-Software der Firma Perkin-Elmer. Dieser Computer verfügt über 644 kByte RAM-Speicher, 2 Diskettenlaufwerke mit jeweils 320 kByte Kapazität, eine Festplatte mit 15 MByte Kapazität und einen Farbgraphikbildschirm zur Darstellung der Messungen. Zur Kommunikation mit dem Spektrometer dient eine schnelle IEEE 488-Schnittstelle, 2 programmierbare serielle Schnittstellen gemäß der Norm RS 232 sind zum Anschluß eines Druckers vom Typ EPSON FX 85 bzw. zur Kommunikation mit dem Auswertungsrechner vorgesehen. Als Betriebssystem wird ein UNIX Version III- kompatibles IDRIS verwendet, das als Mehrplatzsystem die quasigleichzeitige Abarbeitung mehrerer Aufgaben ermöglicht.

Zur Auswertung wird ein IBM-kompatibler MS-DOS-Rechner der Firma Silber-Elektronik mit 640 kByte RAM-Speicher, zusätzlichem Arithmetikprozessor Intel 8087, 2 Diskettenlaufwerken mit jeweils 360 kByte Kapazität, einer Festplatte mit 21 MByte Kapazität, zwei frei programmierbaren seriellen Schnittstellen nach der Norm RS 232 und zwei

parallelen Schnittstellen nach Centronics-Norm eingesetzt. Zur Protokollierung der Meßdaten und Auswertungsergebnisse dient ein Drucker Olympia Compact NP.

Die Thermostatisierung des Küvettenhalters wird durch einen Thermostaten der Firma Haake vom Typ FJ gewährleistet.

4.1.1 Geeignete Spektrometer zur Verfolgung schneller Reaktionen

Zur Untersuchung der Kinetik chemischer Reaktionen sind spektralphotometrische Methoden hervorragend geeignet. Klassische Geräte brauchen infolge ihres optischen Aufbaus (Monochromator) eine endliche Zeit zur Aufnahme eines Spektrums. Eine Registriergeschwindigkeit von mehr als 100 nm min^{-1} sollte nicht überschritten werden, um das registrierte Spektrum nicht durch mechanische Trägheit des optischen Systems in seiner Form zu beeinflussen. Für die Registrierung eines Spektralbereichs von 300 nm ist daher eine Zeit von mindestens 3 min erforderlich. Bei schnelleren Reaktionen ist es somit nicht möglich, während des Reaktionsablaufes komplette Spektren zu registrieren, da sich innerhalb der Aufnahme eines einzelnen Spektrums die Zusammensetzung der Reaktionslösung schon stark ändern kann. Mit klassischen Geräten ist man dann auf Messungen im sog. TimeDrive-Modus bei fester Wellenlänge angewiesen. Informationen über den zeitlichen Verlauf der Extinktion bei mehreren Wellenlängen erhält man durch jeweils neue Reaktionsansätze unter möglichst identischen Bedingungen. Hierbei ist es immer problematisch, die jeweiligen Reaktionsbedingungen - Zusammensetzung der Reaktionslösung aus zwei Komponenten, Temperatur, Dauer und Intensität des Schüttelns sowie Festlegung des Startzeitpunktes der Reaktion - identisch zu halten.

Durch unvermeidliche Fehler erschwert man sich bei komplizierten Reaktionen die Auswertung sehr. Zudem ist es manchmal schwierig, alle für eine Auswertung relevanten Wellenlängen zu finden, da eventuell während der Aufnahme des ersten Spektrums die erste Teilreaktion beendet ist.

Daher hat es immer schon Überlegungen gegeben, schnell registrierende UV-Geräte zu entwickeln :

4.1.1.1 Rapid-Scan-Spektrometer

Eine erste Entwicklungsstufe stellten klassisch aufgebaute Geräte mit oszillierenden Bauteilen [137 - 140, 193 - 197] dar. Die Bewegung des Gitters ist bei klassischen Geräten dominierend für die Aufnahmegeschwindigkeit eines Spektrums, während der Photomultiplier sehr schnell auf Signaländerungen anspricht. Das Funktionsprinzip ist daher ähnlich den routinemäßig eingesetzten klassischen Geräten, d.h. der optische Aufbau besteht aus dem System Lichtquelle, Monochromator, Probe und Photomultiplier. Der Unterschied zu diesen Geräten liegt im Aufbau des Monochromators. Anstelle einer langsamen Gitterbewegung über einen Analog- oder Schrittmotor und eine Spindel wird entweder ein Spiegel in schnelle Oszillationen oder ein Rad mit einem Satz von Winkelspiegeln in schnelle Rotation versetzt. Der in den "Monochromator" eintretende Lichtstrahl wird dabei wie bei anderen klassischen Geräten durch ein Gitter spektral zerlegt. Statt der durch seine Massenträgheit nur langsam möglichen Gitterdrehung ermöglicht die Bewegung eines weitaus weniger trägen, kleinen Spiegels, daß das eingestrahlte Licht nach der Dispersion durch das feststehende Gitter spektral zerlegt durch den Austrittsspalt auf den Detektor fällt. Die

Zeit, die zur Registrierung eines Spektrums erforderlich ist, kann über die Frequenz, mit der das Spiegelsystem bewegt wird, geregelt werden und liegt im Bereich weniger Millisekunden. Der dazu notwendige Aufwand ist für den Einsatz in einem Routinegerät viel zu kostspielig und erfordert zudem einen Steuercomputer. Daher sind Geräte dieses Typs nicht sehr verbreitet, obwohl sie nahezu dieselben Spezifikationen hinsichtlich der optischen Auflösung bieten wie die entsprechenden langsamen klassischen Spektrometer.

4.1.1.2 FT-UV-Spektrometer

In der IR-Spektroskopie haben sich in letzter Zeit nicht-dispersive Geräte durchgesetzt, die nach dem Prinzip der Fourier-Transformation arbeiten [198, 199]. Das polychromatische Licht der Strahlungsquelle durchstrahlt dabei zuerst die Probe und fällt danach anstelle eines Monochromators auf ein Interferometer. In der Praxis wird meist ein Michelson-Interferometer eingesetzt, bei dem die Interferenz des Meßstrahls durch schnelle lineare Bewegung eines Spiegels hervorgerufen wird. Um aus dem von einem geeigneten Detektor (in der IR-Spektroskopie entweder ein DTGS- oder ein MCT-Detektor, in der UV-Spektroskopie ein Photomultiplier oder eine Photodiode) in der Zeitdomäne registrierten Interferogramm mittels einer rechenintensiven Fourier-Transformation [200] das entsprechende Spektrum in der Frequenzdomäne berechnen zu können, ist zur Eichung der Frequenzachse ein Laser mit streng monochromatischem und kohärentem Licht als Hilfsstrahlungsquelle notwendig. Die Frequenz des verwendeten Laserlichtes muß dabei mindestens doppelt so hoch wie die höchste zu untersuchende Frequenz sein. Hier liegt ein Grund, warum es zwar

schon länger und weit verbreitet FT-IR-Spektrometer auf dem Markt gibt, bislang aber FT-Spektrometer im UV-Bereich kommerziell noch nicht hergestellt worden sind[1].

Der Vorteil der FT-Technik liegt in deutlich kürzeren Meßzeiten bei gleichzeitig höherer und über den kompletten Spektralbereich konstanter Auflösung im Vergleich mit klassisch dispersiv arbeitenden Geräten.

Man spricht von einer Multiplex-Aufnahmetechnik, da das gesamte Spektrum simultan mit einem Empfänger registriert wird, wobei die Strahlung verschiedener Wellenlängen durch eine unterschiedliche Modulation verschlüsselt ist [201]. Handelt es sich bei der Hauptrauschquelle um den Detektor, so führt das Multiplex-Verfahren dazu, daß das Rauschen einfach registriert wird, während man gleichzeitig als Signal die Summe der modulierten Strahlungen aller Wellenlängen mißt. Dieser sog. Multiplex-Vorteil führt dazu, daß das Signal/Rausch-Verhältnis für jedes spektrale Element vergrößert wird. Im Fall der UV-VIS-Spektroskopie stellt der Detektor hingegen nicht die Hauptrauschquelle dar [201, 202], so daß hier der Multiplexvorteil (oder Fellgett-Vorteil) wegfällt. Dies zusammen mit dem Problem einer Eichstrahlungsquelle [203] hat lange Zeit die Entwicklung von FT-UV-Spektrometern verhindert. Erst in jüngster Zeit ist von einem Ansatz zum Aufbau eines solchen Gerätes auch im UV-Bereich (200 bis 800 nm) berichtet worden [204].

[1] Die Firma Bruker bietet neuerdings einen Zusatz zu ihren FT-IR-Spektrometern an, mit dem Messungen im UV-VIS-Spektralbereich möglich sind.

4.1.1.3 Diodenarray-Spektrometer

Diodenarray-Spektrometer greifen die ursprüngliche Meßmethodik der Spektroskopie unter Berücksichtigung modernster Technologien wieder auf. In der Anfangszeit der Spektroskopie ließ man polychromatisches Licht nach dem Durchstrahlen der Probe auf ein dispergierendes Element (meist ein Prisma) fallen. Anschließend gelangte das spektral zerlegte Licht auf eine Photoplatte und erzeugte je nach Belichtungszeit, Schwächung durch die Probe und Energie der Strahlung eine unterschiedliche Schwärzung. Die Auswertung der ortsabhängigen Schwärzungen war aber sehr mühsam und ließ sich nur schwer automatisieren. Dies führte zur Entwicklung der klassischen Spektrometer, bei der die simultane Aufnahme des Spektrums mit einem ortsabhängigen Detektor in eine zeitabhängige Registrierung mit einem ortsunabhängigen Detektor (es ist relativ unbedeutend, an welcher Stelle das Licht auf die Photokathode des Multipliers fällt, solange nur die lichtempfindliche Fläche getroffen wird) transformiert wurde.

Das Meßprinzip der ortsabhängigen Detektoren wurde erstmals bei den auf Vidiconbasis arbeitenden Geräten [205 - 209] wieder aufgegriffen. Mit dem Aufkommen der modernen Halbleitertechnologie sind nun Bausteine entwickelt worden, die auf einer Länge von 2 bis 3 cm 500 bis 1000 lichtempfindliche Dioden besitzen [210 - 213]. Diese Photodioden sind auf dem Halbleiterchip mit entsprechend mikroskopisch kleinen Kondensatoren parallel geschaltet, die vor dem eigentlichen Meßvorgang durch die Steuerelektronik des Spektrometers auf eine einheitliche Ausgangsspannung von meist 5 V aufgeladen werden. Fällt nun während der Messung Licht auf die Photodioden, erzeugen sie einen der Belichtungszeit und -intensität proportionalen Photostrom, der die Kondensatoren entlädt. Nach der Messung fragt die Steuer-

elektronik den Ladungszustand der Kondensatoren ab. Als weitere Kenngrößen berücksichtigt man in der Spektroskopie neben dem gerätespezifischen Dunkelstrom (Auch wenn kein Licht auf die Photodioden fällt, werden die Kondensatoren in geringem Maß entladen. Der Grad dieser Entladung hängt sehr von der Temperatur des Detektorsystems ab und beeinflußt das Rauschen der Meßwerte) noch den spektralen Untergrund, der vom kompletten optischen System (Strahlenquelle, Küvettenmaterial, Lösungsmittel, Spiegel, Gitter und Charakteristik der Photodioden) abhängt. Dies entspricht einem pseudo-Zweistrahlbetrieb der klassischen Spektrometer. Dabei wird zuerst das Referenzspektrum mit einer Vergleichsküvette und dem verwendeten Lösungsmittel aufgenommen und als spektraler Untergrund abgespeichert. Um die Vorteile der schnellen Spektrenaufnahme voll ausnutzen zu können, hält man mit einer aufwendigen Regeltechnik die Lichtleistung des Lampensystems sowie die Detektortemperatur konstant und arbeitet im Einstrahlbetrieb. Damit sind prinzipiell Meßzyklen im Bereich einiger ms möglich. Die tatsächlich benötigte Meßzeit richtet sich nach der Integrationszeit, über die mehrere Messungen zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses gemittelt werden sowie der Geschwindigkeit des angeschlossenen Rechnersystems. Prinzipiell sind keine beweglichen optischen Teile notwendig, so daß die Reproduzierbarkeit der Wellenlänge hervorragend ist. Anders sieht es in Bezug auf die Auflösung aus : Bildet man einen Bereich von 700 nm (d.h. das Spektralgebiet von 200 bis 900 nm) auf 512 Photodioden ab, so erhält man eine rechnerische Auflösung von ca 1.5 nm. Die effektive Auflösung ist um den Faktor drei schlechter, da man berücksichtigen muß, daß intensive Linien nicht nur eine Diode ausleuchten, sondern eventuell die jeweils benachbarten Dioden ebenfalls beeinflussen. Man erhält so eine reale Auflösung von ca. 4.5 nm.

Um in der Auflösung zumindest annähernd so gute Werte wie klassische Spektrometer zu erreichen, wird bei dem hier verwendeten Diodenarray-Spektrometer Lambda 3840 eine andere Technik benutzt [214, 215] :

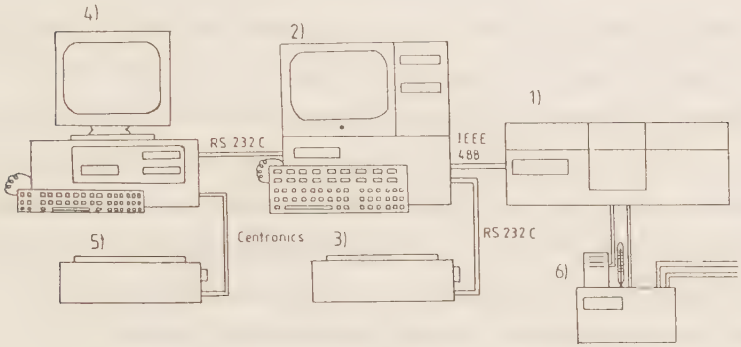
Man stellt dem Benutzer zwei unterschiedliche Modi zur Verfügung. Der sog. Survey-Modus arbeitet nach dem oben beschriebenen Verfahren und benötigt bei einer Auflösung von 4.5 nm zur Aufnahme eines kompletten Spektrums bei kleinster Integrationszeit mindestens 2 s, um eine Messung durchzuführen und auf dem Farbbildschirm des Steuerrechners darzustellen. Im High-Performance-Modus wird ein Gitter mit höherer Linienzahl (600 Linien mm^{-1} im Vergleich zu 100 Linien mm^{-1}) verwendet. Es gelangen so nur Spektralsegmente von ca. 100 nm auf das Diodenarray, d.h. die rechnerische Auflösung beträgt nun 0.25 nm und die spektrale Auflösung 0.75 nm. Als Preis für die höhere Auflösung muß man eine längere Meßzeit in Kauf nehmen, da zur Messung jedes einzelnen 100 nm-Segmentes dieselbe Zeit erforderlich ist wie zur Aufnahme eines kompletten Survey-Spektrums. Hinzu kommt eine gewisse Zeit, die erforderlich ist, das Gitter um einen definierten Betrag weiter zu drehen.

In der Praxis hat sich der High-Performance-Modus als der geeignetste erwiesen, da hier die Auflösung wesentlich besser ist. Als kleinstmögliche Zykluszeit kommt man bei einem Spektralbereich von 300 nm auf ca. 8 s. Bei den untersuchten Reaktionen ließen sich durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter die Geschwindigkeitskonstanten so einstellen, daß innerhalb dieser Zeitspanne das Spektrum der Reaktionslösung nicht merklich beeinflußt wurde.

4.1.1.4 Kopplung mit einer Stopped-Flow-Anlage

Für sehr schnelle Reaktionen - d.h. Reaktionen mit Halbwertszeiten unterhalb von zwei Sekunden, wie sie z.B. im ersten Schritt der Säurehydrolysen als Abspaltung des Säureprotons stattfinden - läßt sich die oben beschriebene Meßapparatur nicht einsetzen. Hierzu ist ein anderer Aufbau erforderlich. Die Mischung der Probenkomponenten muß mit einer Strömungsmethode, am besten nach der Methode des Stopped-Flow, erfolgen. Noch schnellere Reaktionen können nur noch mit Hilfe von Ungleichgewichtsmethoden untersucht werden. Als Detektionseinheit kommt auch hier wieder neben der immer möglichen Time-Drive-Messung mit einem klassischen Gerät ein Diodenarray-Spektrometer in Frage. Die Firma Zeiss hat dazu einen Spektrometerbaustein entwickelt, der keine beweglichen Teile enthält und auf sehr schnelle Meßvorgänge optimiert ist. Bei der Geräteanschaffung muß man sich auf den zu untersuchenden Spektralbereich festlegen (es stehen vier verschiedene Möglichkeiten offen), da das gekapselte System keine späteren Eingriffe gestattet. Benutzt man als Steuereinheit einen besonders schnellen IBM-kompatiblen Turbo-AT-Computer mit einer Taktfrequenz von mindestens 10 MHz, so sind 100 bis 200 Spektren pro Sekunde meßbar. Damit können dann auch sehr schnelle Reaktionen untersucht werden.

4.1.2 Übersichtsbild der Meßapparatur



1) Diodenarray-Spektrometer Perkin-Elmer Lambda 3840

2) Steuercomputer Perkin-Elmer Professional Computer 7500

3) Matrixdrucker Epson FX 85

4) Auswertungscomputer IBM PC XT

5) Matrixdrucker Olympia Compact NP

6) Thermostat Haake FJ

Abb. 6 : Blockbild des kinetischen Arbeitsplatzes

4.2 Computerprogramm 'KINETIK'

Bei der Verwaltung der bei der Aufnahme der Reaktionsspektren anfallenden großen Datenmengen ist der Einsatz moderner EDV-Methoden von großem Vorteil. Da in der apparativen Ausstattung alle Voraussetzungen zum Einsatz eines integrierten Auswertungsprogramms gegeben sind, ist vor Beginn der kinetischen Messungen ein Programmpaket entwickelt worden, mit dem sämtliche notwendigen Auswertungsmethoden durchgeführt werden können.
Dabei sind vier Kriterien besonders berücksichtigt worden :

1) Die Messungen liefern systembedingt - Programm PECUV - Daten im Abstand von 0.25 nm. Die anfallende Datenmenge beträgt also bei einem durchschnittlichen Meßbereich von 250 bis 300 nm und einem Datenformat von 4 Byte pro Meßpunkt ca. 4 - 5 kByte pro Spektrum. Für eine sinnvolle kinetische Auswertung sind aber 70 bis 100 Spektren - je nach Komplexität der zu untersuchenden Reaktion - pro Reaktion erforderlich. Zur Archivierung der durchgeführten Messungen ist daher eine Reduktion der Datenpunkte pro Spektrum auf die Hälfte erforderlich, sodaß ein komplettes Reaktionsspektrum danach auf einer 320 kByte-Diskette Platz findet. Weiterhin werden zur Auswertung nicht sämtliche Wellenlängen herangezogen, sondern Extinktionsmaxima bzw. Wellenlängen mit großen Extinktionsänderungen im Verlauf der Reaktion ausgewählt. Diese Datenreduktionen finden beide auf dem Steuerrechner PE 7500 statt.
2) Um den Steuerrechner weitgehend von Auswertungsaufgaben zu befreien, werden ausgewählte Reaktionsspektren bzw. nach jeder Reaktion die datenreduzierten Auswertungsfiles über eine serielle

Schnittstelle vom Steuerrechner PE 7500 zum Auswertungsrechner IBM PC XT übertragen. Das hat den Vorteil, daß man mit dem Spektrometer bereits die nächste Messung durchführen kann, während die letzte Messung ausgewertet wird. Zudem können Ergebnisse der Auswertung die Wahl der Meßparameter weiterer Messungen beeinflussen.

3) Zur Vereinfachung der Anwendung sollen alle Optionen des Programms menügesteuert aufgerufen und zeitaufwendige Operationen ohne Eingriffe des Benutzers im Abschnitt betrieben werden sowie eine möglichst hohe Sicherheit bereits berechneter Zwischenergebnisse gegen Systemausfälle gewährleistet sein.

4) In vielen Fällen ist eine numerische Angabe von Ergebnissen allein nicht sehr aussagekräftig. Deshalb ermöglicht das Programm bei den meisten Auswertungsmethoden neben einer Ausgabe der Ergebnisse auch ihre graphische Darstellung im Vergleich mit den Meßwerten. Alle Auswertungen sowie graphischen Darstellungen können sowohl nur auf dem Bildschirm als auch auf dem angeschlossenen Matrixdrucker ausgegeben werden. Dabei wird besonderer Wert auf eine einheitliche Formatierung der Ausgabe gelegt, um die Auswertungen archivieren zu können.

Die auf dem Steuerrechner PE 7500 laufenden selbstentwickelten Programme sind in der BASIC-Version des Rechners geschrieben worden, während auf dem MS-DOS Rechner als Sprache Turbo-PASCAL mit der Erweiterung TURBO-87 zur Unterstützung des Arithmetikprozessors Intel 8087 benutzt wird.

Die Aufteilung des Programms in ein integriertes Paket ist deshalb erforderlich, da der verwendete Sprachcompiler nur Programmblöcke von maximal 64 kB Größe erlaubt. Um trotzdem alle Auswertungs-

methoden anwenden zu können, muß das Programm daher in kleinere logische Einheiten aufgespalten werden, die über ein zentrales Steuerprogramm 'KINMENUE' verwaltet werden.

4.2.1 Schematische Darstellung des Programms

In einer Abbildung sollen die einzelnen Teile des Programms mit ihren Querbeziehungen dargestellt werden, um einen Überblick über den Fluß der Daten zu bekommen.

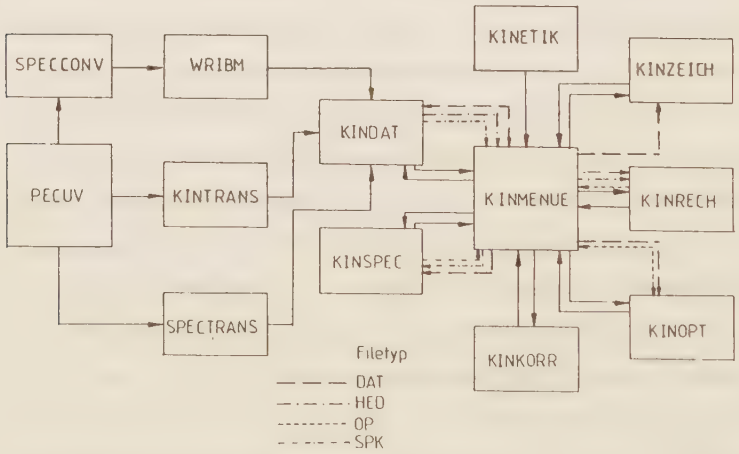


Abb. 7 : Datenfluß bei der kinetischen Auswertung

4.2.2 'KINTRANS' - Übertragung von Meßdaten von PE 7500

Nach beendeter Messung werden mit Hilfe des Programms 'PECUV' am Graphikbildschirm des PE 7500 geeignete Wellenlängen zur Auswertung herausgesucht. Anschließend stellt das Programm 'KINTRANS' nach Eingabe der Auswertungswellenlängen und der Meßzeiten (Anzahl der Zyklen, Zykluszeiten sowie Messungen pro Zyklus) aus den Reaktionsspektren das Auswertungsfile[2] auf, speichert es auf einem Massenspeicher ab und überträgt die Daten zum Auswertungsrechner. Das Auswertungsfile enthält Informationen über die Anzahl der Auswertungswellenlängen, Anzahl der Meßzeiten, die Auswertungswellenlängen, die Meßzeiten sowie eine Matrix der wellenlängen- und zeitabhängigen Extinktionswerte.

Da beide Computer über unterschiedliche Mikroprozessoren verfügen (Motorola MC 68000 bzw. Intel 8088 / Intel 8087) und unterschiedliche Darstellungsformate für Zahlenwerte besitzen, ist es notwendig, ein gemeinsames Format zur Kommunikation zu finden. Dieses Format wird z.B. durch den ASCII-Code der Zeichenverschlüsselung gewährleistet, der auf beiden Computern in den wichtigsten Teilbereichen gleich ist. Daher werden die zu übertragenden Zahlen auf dem PE 7500 in Zeichenketten der einzelnen Ziffern im ASCII-Format umgewandelt und über eine serielle Schnittstelle mit einer Übertragungsrate von 2400 Baud auf den MS-DOS-Rechner transferiert. Zusätzlich zu einem Paritycheck während der Datenübertragung werden die Zeichenketten dort zuerst auf das Vorhandensein unerlaubter Zeichen überprüft und dann erst wieder in die entsprechenden Zahlenwerte umgewandelt. So

[2]Wir danken Dr. W. Liekmeier von der Firma Perkin-Elmer, Überlingen für die Überlassung eines Programms zur Übernahme von Spektrendaten in eigene Programme sowie eines Programms zum Diskettentransfer zwischen PE 7500 und IBM PC

ist ein Höchstmaß an Sicherheit bei der Datenübertragung gewährleistet.

4.2.3 'SPECTRANS' - Übertragung von Spektren von PE 7500

Dieses Programm ermöglicht es, bei Bedarf komplette Reaktionsspektren vom Steuerrechner zum Auswertungsrechner zu übertragen. Dabei werden die gleichen Wege zur Datenübertragung angewendet wie im Programm 'KINTRANS'.

4.2.4 'KINDAT' - Datenaufnahme und -simulation

Das Programm 'KINDAT' hat zweierlei Aufgaben bei der Datenerfassung :

1) Es dient als Schnittstelle des eigentlichen Auswertungsprogramms zu den Messungen. Man hat die Möglichkeit, sowohl automatisch erfaßte Meßdaten über eine serielle Schnittstelle von einem anderen Computer über ein festgelegtes Kommunikationsprotokoll zu übernehmen als auch manuell Meßdaten über die Tastatur einzugeben. Die zweite Möglichkeit ist dann sinnvoll, wenn man ältere Meßwerte, die noch nicht mit einem Computer erfaßt worden sind, ebenfalls zur Auswertung heranziehen will. Bei der Eingabe erfolgte Fehler können mit Hilfe eines speziellen Korrekturprogramms berichtigt werden, ohne daß die komplette Dateneingabe wiederholt werden muß.

2) Für eine Reihe relevanter Reaktionsmechanismen (Reaktionen erster und zweiter Ordnung, Folgereaktionen mit zwei, drei und vier Schritten sowie Gleichgewichten) können bei Vorgabe der Geschwindigkeitskonstanten sowie Meßzeiten die Konzentrations-Zeit-Verläufe berechnet und auf dem Bildschirm graphisch dargestellt werden. Gibt man im weiteren noch Wellenlängen, Extinktionskoeffizienten, Schichtdicke und Konzentration einer zu simulierenden spektralphotometrisch verfolgten Reaktion vor, können auch Extinktions-Zeit-Verläufe berechnet werden. Diese Daten sind nicht nur auf dem Bildschirm graphisch darstellbar, sondern können analog den Auswertungsfiles abgespeichert werden und sind zum Testen der Auswertungsmethoden auf ihre Relevanz und Anwendungsmöglichkeiten sehr gut geeignet.

Bei allen Simulationsverfahren kann auf die "Meßwerte" ein frei wählbarer statistischer Fehler aufgeschlagen werden, um eine größere Ähnlichkeit zwischen fehlerbehafteten realen Meßwerten und theoretisch fehlerfreien simulierten Daten zu bekommen.

Zusätzlich zu jedem Auswertungsfile wird ein Parameterfile angelegt, das Informationen über den Benutzer, das Datum und die Parameter der Probe (Bestandteile, Lösungsmittel, Konzentrationen, Schichtdicke und Meßtemperatur) enthält.

4.2.5 'KINRECH' - geschlossene Auswertungsverfahren

Mit Hilfe des Programms 'KINRECH' können alle für eine kinetische Untersuchung notwendigen geschlossenen Auswertungsverfahren durchgeführt werden. Im einzelnen bestehen die Möglichkeiten :

1) neben einer einfach und schnell durchführbaren numerischen Matrixranganalyse, die nicht nur die Eigenwerte der Meßwertmatrix, sondern auch deren Standardabweichungen berechnet, um auch bei fehlerhaften Meßwerten noch sichere Aussagen über den Rang der zu untersuchenden Reaktion zu treffen,
2) mehrerer numerischer Implementationen der graphischen Matrixranganalyse. Ausgewertet werden können ED-, EDQ- und EDQDQ-Diagramme. Damit können die für diese Arbeit relevanten Ränge eins, zwei und drei bearbeitet werden. Für alle möglichen Wellenlängenvariationen werden lineare Regressionen der Meßdaten nach den jeweiligen Formeln durchgeführt und als Ergebnis Achsenabschnitt, Steigung und Korrelationskoeffizient ausgegeben. Nur wenn der Betrag des Korrelationskoeffizienten größer als 0.99 ist, liegt mit großer Wahrscheinlichkeit der überprüfte Zusammenhang vor, daher werden solche Ergebnisse besonders gekennzeichnet.

Hat man Rang und Ordnung (die Ordnung der Reaktion bzw. der einzelnen Teilschritte kann meist durch geeignete experimentelle Bedingungen beeinflußt werden) der Reaktion bestimmt, können nun die Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden :

3) Für eine Reaktion erster Ordnung sind die Methoden nach Swinbourne, Guggenheim sowie der formalen Integration mit gleicher, vorwärts und rückwärts steigender Intervallbreite implementiert. Man bekommt so für jede Auswertungswellenlänge eine Reihe von Geschwindigkeitskonstanten, die im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmen müssen.

4) Bei einer Reaktion zweiter Ordnung kann mit Hilfe der formalen Integration ebenfalls mit gleicher, vorwärts und rückwärts steigender Intervallbreite eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten durchgeführt werden.

5) Die Geschwindigkeitskonstanten linearer Folgereaktionen mit im Prinzip beliebig vielen Reaktionsschritten können mit Hilfe der formalen Integration bestimmt werden. Hier ist es wie in allen vorher beschriebenen Fällen notwendig, daß keine Gleichgewichtsreaktionen vorliegen, da die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten auf die Bestimmung der Eigenwerte der kinetischen Matrix reduziert wird. Treten in einem Folgereaktionssystem Gleichgewichtsschritte auf, so sind die Eigenwerte der jeweiligen kinetischen Matrix nicht mehr mit den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten identisch, sondern berechnen sich über z.T. komplizierte Zusammenhänge aus ihnen.

Die komplette geschlossene Auswertung einer Folgereaktion besteht aus einer Kombination aller Auswertungswellenlängen, wobei für jede einzelne Kombination genau so viele Wellenlängen herausgegriffen werden, wie der Rang der Reaktion ist. Da die Zahl der einzelnen Auswertungen mit der Zahl der Wellenlängen über die entspechenden Binomialkoeffizienten verknüpft ist und schnell sehr hohe Werte annehmen kann, ist hier ein automatischer Betrieb der Auswertung mög-

lich, bei dem auf einem mitlaufenden Ausdruck der Seitenvorschub vom System geregelt wird.

Hat man letztendlich mit Hilfe der geschlossenen Auswertung Näherungswerte für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten bekommen, so kann man die entsprechenden Konzentrations-Zeit-Verläufe berechnen und bei Kenntnis der Schichtdicke sowie Ausgangskonzentration über eine inverse Mehrkomponentenanalyse die Extinktionskoeffizienten der Zwischenkomponenten abschätzen. Diese Werte zusammen mit einer Grundabsorption des Lösungsmittels bzw. des Reaktionspartners und Informationen über Schichtdicke und Ausgangskonzentration sowie den Typ der Reaktion können in einem Optimierungsfile zur weiteren Auswertung abgespeichert werden.

4.2.6 'KINOPT' - Auswertung durch Optimierung

Das Programm 'KINOPT' schließt sich direkt an die geschlossene Auswertung an. Da bei der geschlossenen Auswertung nie alle Wellenlängen in ihrer Gesamtheit berücksichtigt worden sind, bekommt man in den seltensten Fällen für jede einzelne Auswertung identische Ergebnisse. Die abschließende Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt daher über eine Optimierungsrechnung. Da bei den interessierenden thermischen Reaktionen die entsprechenden Differentialgleichungssysteme geschlossen lösbar sind und bei den experimentell verwendeten geringen Konzentrationen das Lambert-Beer'sche Gesetz in der Form

$$A = A_0 + d \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i c_i \qquad (63)$$

gültig ist, kann der Extinktions-Zeit-Verlauf formelmäßig erfaßt werden. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt nun so, daß man die Parameter Geschwindigkeitskonstanten, Extinktionskoeffizienten und Grundabsorption so an die Meßwerte anpaßt, daß die Summe der Fehlerquadrate minimal wird. Die Flexibilität des Programms wird dadurch gesteigert, daß

1) alle Parameter optimiert werden können oder
2) nur die Geschwindigkeitskonstanten bzw.
3) nur die Extinktionskoeffizienten optimiert werden.

Zudem hat man die Möglichkeit, sowohl nach absoluten Fehlern als auch nach relativen Fehlern zu optimieren, um hohe Extinktionen nicht zu überbewerten.
Als Optimierungsmethoden stehen zwei Verfahren zur Auswahl :

1) Das mathematisch elegantere Newton-Raphson-Verfahren bleibt aufgrund des höheren Rechenaufwandes auf einfachere Problemstellungen beschränkt.
2) Für umfangreichere experimentelle Probleme besser geeignet ist die Simplexoptimierung in der Variante von Nelder und Mead.

Da die Optimierungsrechnungen sehr zeitaufwendig sind, werden sie im unbeaufsichtigten Abschnittsbetrieb meist über Nacht durchgeführt. Um bei einem eventuellen Stromausfall keine Ergebnisse zu verlieren, werden in definierten Abständen Zwischenergebnisse auf Massenspeicher gepuffert bzw. auf Wunsch auf dem angeschlossenen Drucker protokolliert. Nach einer beendeten Optimierung kann das Ergebnis sowohl in Form der Zahlenwerte ausgegeben als auch als graphische

Darstellung der optimierten Kurve im Vergleich zu den tatsächlichen Meßwerten gezeichnet werden.

4.2.7 'KINSPEC' - Spektrendarstellung und -bearbeitung

Das Programm 'KINSPEC' hat mehrere Aufgaben :

1) Nach erfolgreicher Optimierungsrechnung kennt man den Satz an Geschwindigkeitskonstanten, der die untersuchte Reaktion am besten beschreibt. Nun kann man erneut den Konzentrations-Zeit-Verlauf mit Hilfe des geschlossen gelösten Differentialgleichungssystems, der Geschwindigkeitskonstanten sowie der Meßzeiten berechnen und aus der experimentellen Meßwertmatrix über eine inverse Mehrkomponentenanalyse die Spektren der einzelnen Komponenten ermitteln. Dazu ist es notwendig, daß zuvor die kompletten Reaktionsspektren auf den Auswertungsrechner übertragen worden sind. Mit den berechneten Spektren auch der experimentell nicht faßbaren Intermediate sind dann weitergehende Aussagen über den Ablauf der Reaktion möglich [216].
2) Einzelne Spektren können in allen für die Spektroskopie relevanten Darstellungsarten auf dem Bildschirm betrachtet werden. Dies schließt eine Abszissenskalierung in Wellenlänge oder Wellenzahl und eine Ordinatenskalierung in Transmission, Extinktion, Extinktionskoeffizient ε oder $\lg \varepsilon$ ein. Zusätzlich können die Spektren nach der von **Savitzky** und **Golay** [103 - 106] entwickelten Methode geglättet oder abgeleitet werden. Mit einem frei beweglichen graphischen Cursor ist in jeder Darstellungsart der entsprechende Abszissen- und Ordinatenwert am Bildschirm ablesbar.

3) Die Extremwerte (Maxima und Minima) bzw. die entsprechenden Extinktionskoeffizienten einzelner Spektren können auf der Grundlage des Derivativspektrums erster Ordnung automatisch gesucht und tabellarisch angegeben werden.
4) Reaktionsspektren sowie Gruppen ausgewählter Spektren können in einer zweidimensionalen Darstellung gemeinsam am Bildschirm betrachtet werden. Hierbei ist es möglich, die Spektren zu glätten oder auch als Derivativspektren erster bis vierter Ordnung darzustellen.

Bei allen zweidimensionalen graphischen Darstellungen kann abweichend von einer vom System vorgeschlagenen optimalen Bildschirmskalierung auch eine andere Skalierung gewählt werden, mit der z.B. Ausschnittvergrößerungen in der Nähe isosbestischer Punkte möglich sind.

5) Reaktionsspektren komplizierter Folgereaktionssysteme werden nicht mehr durch einfache Exponentialfunktionen, sondern Kombinationen daraus beschrieben. Hier beobachtet man im zeitlichen Verlauf vielmehr Extinktionsmaxima bzw. -minima einzelner Wellenlängen. Eine zweidimensionale Darstellung kann dann sehr unübersichtlich werden. Projiziert man die dreidimensionale Darstellung der Funktion $A = f (\lambda , t)$ auf die Bildschirmebene, so erhält man einen sogenannten 3D-Plot [53, 217]. Die Projektion wird durch zwei Winkel und einen Blickpunkt charakterisiert : Der Blickpunkt entspricht dem Ursprung des Koordinatensystems - wobei durch eine einfache Koordinatentransformation eine Reihe verschiedener Blickpunkte erzeugt werden können -, der Drehwinkel σ beschreibt die Drehung des λ-t-Koordinatensystems um die A-Achse und der Kippwinkel τ

ein Kippen der *A*-Achse um die *t*-Achse. Der dreidimensionale Eindruck der Graphik entsteht durch das Netz, mit dem benachbarte Punkte verbunden werden, das Nicht-Zeichnen verdeckter Flächenteile sowie der unterschiedlichen Strichart von unten bzw. von oben gesehener Flächenteile. Mittels dieser dreidimensionalen Darstellung sind isosbestische bzw. quasiisosbestische Punkte sowie Sattelpunkte und Extrema in den Reaktionsspektren häufig besser zu erkennen.

4.2.8 'KINZEICH' - Auswertung kinetischer Diagramme

In den meisten Fällen geben die numerischen Anwendungen der graphische Matrixranganalyse keine eindeutigen Ergebnisse. Mit Hilfe der numerischen Methoden kann nur festgestellt werden, ob ein bestimmter erwarteter Zusammenhang vorliegt oder nicht. Oft kann es sinnvoll sein, sich den kompletten Verlauf des Diagramms auf dem Bildschirm graphisch anzusehen. Daher sind folgende Darstellungsmethoden implementiert worden :

1) Um einen Überblick über den Reaktionsverlauf bei ausgewählten Wellenlängen zu bekommen, kann man zuerst das *A* (*t*)- Diagramm betrachten. Häufig erhält man allein hieraus schon eine Auskunft über die Anzahl der linear unabhängigen Teilreaktionen.
2) Bei einer Reaktion vom Rang eins sollte man lineare E- und ED-Diagramme erwarten, die ED-Diagramme sollten zudem Ursprungsgeraden darstellen. Treten systematische Abweichungen vom linearen Verlauf auf, so kann man aus der Zahl der Teilgeraden auf die Zahl der linear unabhängigen Teilreaktionen schließen.

Zudem kann man auch mit Hilfe der E-Diagramme die Extinktionskoeffizienten der an der Reaktion beteiligten Substanzen bestimmen.

3) Folgereaktionen weisen keine linearen E-Diagramme mehr auf (ein linearer Verlauf wäre hier zufällig, bedingt durch fehlende Absorption einer Komponente oder gleiche Extinktionskoeffizienten zweier oder mehrerer Komponenten). Eine Linearisierung ist bei zweistufigen Folgereaktionen aber durch die EDQ-Diagramme, bei dreistufigen Folgereaktionen noch mit EDQDQ-Diagrammen möglich. Auch hier können wieder systematische Abweichungen vom linearen Verlauf auftreten, die auf einen höheren Rang hindeuten. Die Aussagekraft dieser Diagramme sinkt aber mit steigender Komplexität der entspechenden Zusammenhänge, da bei der Differenzbildung statistische Fehler der Messung (vor allem Rauschen bei hohen und sehr kleinen Extinktionen sowie Schwankungen durch nicht ausreichende Langzeitkonstanz der Lampenleistung bei einem Einstrahlgerät) mitberücksichtigt werden und im Diagramm eine starke Streuung der Werte verursachen.

Wichtig ist hierbei, daß der Benutzer neben der vom System vorgeschlagenen optimalen Bildschirmskalierung auf die jeweils kleinsten bzw. größten vorkommenden Werte auch eine eigene Skalierung bestimmen kann. Damit sind Ausschnittvergrößerungen möglich, mit denen z.B. interessante Stellen wie die Anfangsphase der Reaktion eingehender betrachtet werden können. Ebenso hat man die Wahl, entweder nur die Meßpunkte oder aber die Meßpunkte mit einer Ausgleichskurve bei drei verschieden starken Glättungen darzustellen.

4.2.9 'KINKORR' - Korrelation der einzelnen Messungen

Alle bisher beschriebenen Programme befaßten sich mit den Daten einer einzelnen Messung. Um die kinetischen Parameter - Frequenzfaktor A, Aktivierungsenergie E_A, Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ und Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ - einer Reaktion zu bestimmen, sind Messungen bei verschiedenen Temperaturen notwendig. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich die Aktivierungsparameter über die Arrheniusgleichung [218, 219] :

$$k = A\, e^{-\frac{E_A}{RT}} \qquad (64)$$

bzw. die Eyring-Gleichung :

$$k = \frac{k_B T}{h}\; e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}}\; e^{-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}} \qquad (65)$$

Gibt man für mehrere Messungen die jeweilige absolute Temperatur und die entsprechende Geschwindigkeitskonstante vor, so berechnet das Programm 'KINKORR' über eine lineare Regression die Aktivierungsdaten und kann den Verlauf der Meßpunkte sowie der Ausgleichsfunktion sowohl in der direkten als auch einer linearisierten Form graphisch darstellen.

Die Bestimmung der Aktivierungsparameter ist aber nur für die höchstmögliche Ordnung sinnvoll, da bei Reaktionen mit pseudo-Ordnung die Geschwindigkeitskonstanten noch von der Konzentration weiterer Reaktionspartner abhängen. Aus experimentellen Gründen bzw. um die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zu vereinfachen, zwingt man durch Zugabe eines oder mehrerer Reaktionspartner im Überschuß die Reaktion zu einem Verlauf nach pseudo-erster Ordnung.

Die Geschwindigkeitskonstante mit der höchstmöglichen Ordnung bekommt man gemäß folgender Beziehung :

$$k_1 = k_n c_i^{n-1} + k_0 \qquad (66)$$

Da in der Praxis Reaktionsordnungen größer als zwei sehr selten sind, kann man mit der Gleichung

$$k_1 = k_2 c_i + k_0 \qquad (67)$$

die Ordnung der untersuchten Reaktion sowie deren Geschwindigkeitskonstanten in der höchstmöglichen Ordnung bestimmen. Läuft die untersuchte Reaktion nach zweiter Ordnung ab, so entspricht die Steigung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung, während bei einer Reaktion erster Ordnung der Mittelwert der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung ausgegeben wird. Betrachtet man den Sonderfall, daß k_0 vernachlässigbar klein oder sogar gleich Null ist, so ergibt die Auftragung

$$\lg k_1 = (n-1) \lg c_i + \lg k_n \qquad (68)$$

neben der Geschwindigkeitskonstanten der höchstmöglichen Ordnung zusätzlich die Ordnung der Reaktion.

Diese Auswertungsmethoden sind als lineare Regressionen mit den entsprechenden graphischen Darstellungen ebenfalls im Programm 'KINKORR' implementiert.

4.3 Anwendung auf synthetisierte Daten

Bevor das Programm auf Meßdaten angewendet wird, überzeugt man sich anhand simulierter Daten von der Leistungsfähigkeit und dem Anwendungsbereich der einzelnen Methoden. Dabei können wertvolle Schlüsse für die Anwendung auf spätere Meßdaten gezogen werden.

So ist bei Folgereaktionen mit mehreren Schritten die Wahl der Meßzeitpunkte von ausschlaggebender Bedeutung. Ebenso wichtig ist die Wahl der richtigen Startparameter für eine erfolgreiche Optimierung. Durch die Einführung eines statistischen Fehlers in die simulierten Daten kann eine große Ähnlichkeit zwischen simulierten Daten und Meßdaten erreicht werden. So ist man in der Lage, die Signifikanz z.B. der Methoden der numerischen und graphischen Matrixranganalyse bei genau bekanntem funktionalen Zusammenhang zu untersuchen. Des weiteren läßt sich abschätzen, wie stark sich statistische Fehler oder eine ungeeignete Wahl der Auswertungswellenlängen bei den geschlossenen Auswertungsverfahren bemerkbar machen.

4.4 Chemikalien und Lösungsmittel

Verwendet wurden folgende Chemikalien :

1) α-Pyron der Firma Fluka AG. Zur Reinigung wurde die bräunliche Rohsubstanz im Wasserstrahlvakuum destilliert.
2) Isodehydracetsäure der Firma Janssen in der Reinheitsstufe p.a. Eine weitere Reinigung ist hier nicht erforderlich.

3) Cumalinsäure der Firma Fluka AG. Das Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus siedendem Methanol p.a. unter Zusatz von Aktivkohle gereinigt.

4) Die verwendeten Pufferlösungen wurden nach einer Vorschrift von **Bates** und **Bower** [220] mit Feinchemikalien der Firma Merck in bidestilliertem Wasser hergestellt. Um einheitliche Reaktionsbedingungen zu erhalten, sind die Puffer bzw. die Natriumhydroxidlösungen mit Kaliumchlorid auf dieselbe Ionenstärke gebracht worden. Die Pufferzusammensetzung wurde zusätzlich unter dem Aspekt einer größtmöglichen Durchlässigkeit im untersuchten Spektralbereich ausgewählt.

5) Als Lösungsmittel wurden Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Acetonitril, Dioxan, Hexafluorisopropanol und 2.2.2-Trifluorethanol verschiedener Hersteller in der Reinheitsstufe p.a. verwendet und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4.5 Durchführung der Messungen

Aus Labilitätsgründen der α-Pyrone sind nur Lösungen in organischen Solventien auf längere Zeit stabil. Die Reaktionen in Mischungen aus den jeweiligen organischen Lösungsmitteln mit Puffern wurden in Tandemküvetten der Firma Hellma mit einer Schichtdicke von 2 · 0.437 cm durchgeführt. Die Mischung beider Komponenten erfolgt durch intensives Schütteln der Tandemküvette. Damit kann man ein Spektrum der Substanz vor der Reaktion aufnehmen und hat einen definierten Startzeitpunkt.

Zur Untersuchung der reinen Hydrolysereaktionen muß ein etwas anderer Weg beschritten werden. Man setzt die Stammlösung des

Pyrons z.B. in Methanol in einer solchen Konzentration an, daß bei Zugabe von 0.05 ml dieser Lösung zu 3 ml Pufferlösung in einer 1 cm Blockküvette eine geeignete Endkonzentration erreicht wird. Der Verdünnungsfaktor beträgt dabei 1 : 60, d.h. die Reaktionslösung enthält nur noch ca. 1.5 % des organischen Lösungsmittels. Man kann in diesem Fall von einer durch das organische Lösungsmittel ungestörten Hydrolysereaktion ausgehen.

Die Reaktionen wurden jeweils bei vier verschiedenen Puffern unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung und fünf Temperaturen im Abstand von 5° C durchgeführt, um eine ausreichende Anzahl von Datenpunkten zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung bzw. der Aktivierungsparameter zu haben. Da man nicht davon ausgehen kann, daß die am Thermostaten eingestellte Temperatur auch in der Küvette vorliegt, ist nach den Meßreihen eine Eichung der Küvettentemperaturen notwendig. Die jeweiligen pH-Werte bzw. Alkoholatkonzentrationen werden entsprechend der in Kapitel 3 abgeleiteten Grundlagen mit Hilfe eines gekoppelten Indikatorgleichgewichtes aus spektroskopischen Messungen berechnet.

5 Ergebnisse

5.1 Fehlerbetrachtungen

Die genaue Berechnung der Aktivierungsparameter - d.h. die Aktivierungsenergie E_A, der Frequenzfaktor A, die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ sowie die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ - wird durch eine Reihe von Fehlerquellen beeinflußt. Hierzu sind im einzelnen zu beachten :

1) Die Geschwindigkeitskonstanten werden durch Optimierungsrechnung aus den gemessenen Extinktionswerten berechnet. Diese Meßwerte sind gemäß den Spezifikationen des Spektrometerherstellers stets mit einem Fehler behaftet. Für das verwendete Diodenarray-Spektrometer Lambda 3840 gibt der Hersteller einen Streulichtfehler von 0.05 % (gemessen bei 220 nm und 340 nm, d.h. in dem für die vorliegenden Messungen relevanten Spektralbereich) an. Weitere systembedingte Fehlerquellen sind die Grundlinienstabilität - besonders bei dem hier verwendeten Einstrahlspektrometer ist sorgfältig auf eine ausreichende Stabilität der Grundlinie zu achten, die eine Erwärmungsphase von ca. 1 - 2 Stunden nach dem Einschalten des Spektrometers erfordert - , das Rauschen - durch Kühlung des Detektors über ein Peltier-Element auf 0° C wird das Rauschen möglichst klein gehalten - , die photometrische Genauigkeit und die photometrische Reproduzierbarkeit. Diese Fehlerquellen machen sich in einer Unsicherheit von 0.0005 A bis 0.002 A bemerkbar, wobei außerhalb des Meßbereichs von 0 A bis 1 A der Fehler zunehmend größer wird. Insgesamt können die Fehler in den Extinktionsmessungen auf weniger als 1 % abgeschätzt werden. Dieser Wert steht im Einklang mit simulierten Messungen, bei denen

die größte Ähnlichkeit zu entsprechenden realen Messungen bei einer Fehlervorgabe im Bereich von 0.5 bis 1 % erreicht wurde. Neben einer Beeinflussung durch fehlerbehaftete Extinktionswerte ist als weitere primäre Fehlerquelle eine nicht exakte Temperaturkonstanz der Reaktionsküvette zu berücksichtigen. Zusätzlich zu diesen primären - d.h. durch apparative Unzulänglichkeiten bedingten - Fehlerquellen muß noch ein durch das zu messende System - d.h. die chemische Reaktion - selbst sowie ein durch die Auswertungsmethode bedingter Fehler bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt werden. In den Mehrstoffsystemen ist nicht gewährleistet, daß nur der für die Auswertung zugrundegelegte Mechanismus - d.h. eine Hydrolyse **oder** Solvolyse - ausschließlich abläuft. Vielmehr können - soweit durch das System möglich - beide Reaktionen nebeneinander ablaufen, wobei allerdings ein Mechanismus jeweils stark bevorzugt wird. Damit stellt das Auswertungsverfahren eine Vereinfachung auf ein idealisiertes Modell dar. Hinzu kommt eine Fehlerquelle aus dem verwendeten Auswertungsverfahren : Bei zunehmend komplizierter werdenden Folgesystemen werden die ersten Geschwindigkeitskonstanten noch genau bestimmt, während die Geschwindigkeitskonstanten der folgenden Schritte mit größer werdenden Fehlern behaftet sind. Eine Abschätzung über den Vertrauensbereich der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten bekommt man als zusätzliches Ergebnis der Optimierungsrechnung. Die Geschwindigkeitskonstanten des jeweils ersten Schrittes werden im Mittel mit einem Fehler von 1 bis 2 % genau berechnet, während die Fehler für die Geschwindigkeitskonstanten der Folgeschritte im Bereich von 1 bis 5 % liegen.

2) Zur Berechnung der Aktivierungsgrößen ist für den ersten, vom pH-Wert des Lösungsmittels abhängigen Schritt die Kenntnis der genauen Hydroxid- bzw. Alkoholatkonzentration erforderlich. Als Fehlerquellen gehen hier neben dem o.a. Fehler bei der photometrischen pH-Bestimmung die Fehler für die der Literatur entnommenen pK-Werte ein. In der Regel wird für diese Werte ein Fehler von 1 bis 2 % angesetzt.

3) Letztendlich muß für die Berechnung der Aktivierungsparameter noch ein Fehler in der Angabe der Reaktionstemperatur berücksichtigt werden. Da die Temperaturen auf 0.1° C genau abgelesen werden konnten, liegt der Fehler hier allerdings außerhalb der Meßgenauigkeit bei ca. 0.05 %.

Für den Gesamtfehler bei der Berechnung der Aktivierungsparameter gelten die Gesetze der Fehlerfortpflanzung. Im besonderen gilt für den Gesamtfehler der Aktivierungsenergie :

$$\Delta E_A = \frac{R\,T_1\,T_2}{T_2 - T_1} \sqrt{\left(\frac{\Delta k_1}{k_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2}\right)^2} \qquad (69)$$

bzw. für den Gesamtfehler der Aktivierungsentropie :

$$\Delta(\Delta S^{\ddagger}) = \sqrt{\left(R\frac{\Delta k}{k}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E_A}{T}\right)^2} \qquad (70)$$

Wenn - wie in den vorliegenden Messungen - die Fehler bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten weniger als 5 % betragen, so ist für die Aktivierungsenergie mit einem absoluten Fehler von ± 2 kJ mol^{-1} zu rechnen. Da bei Raumtemperatur der Wert für RT nur 2.48 kJ mol^{-1} beträgt, liegen hier also die Differenzen zwischen E_A und $\Delta H^{\ddagger}$ bereits im Bereich der experimentellen Fehler. Bei der Angabe der Aktivierungsentropie beträgt der Fehler durchschnittlich etwa ± 5 J K^{-1} mol^{-1}. Für den Fehler bei der Berechnung der Intermediatspektren ist ein Wert von ebenfalls 5 % anzusetzen, der sich aus der Fehlerfortpflanzung ergibt.

5.2 Reaktionen von α-Pyron

5.2.1 Alkalische Hydrolyse von α-Pyron

Die alkalische Hydrolyse von α-Pyron wurde bei fünf Temperaturen zwischen 312 und 331 K sowie vier Puffern zwischen pH 11.0 und pH 11.9 (bzgl. des Pufferansatzes) durchgeführt. In den folgenden zwei Abbildungen wird der Verlauf der Reaktion anhand der Reaktionsspektren in drei- (Abb. 8) bzw. zweidimensionaler (Abb. 9) Darstellung gezeigt.

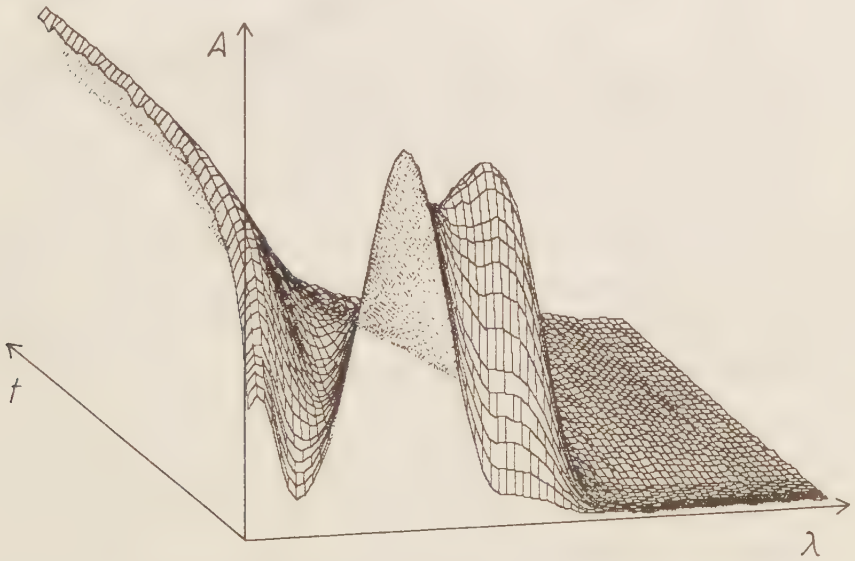


Abb. 8 : 3D-Plot des Reaktionsspektrums (T = 331 K, pH = 11.0) der alkalischen Hydrolyse von α-Pyron

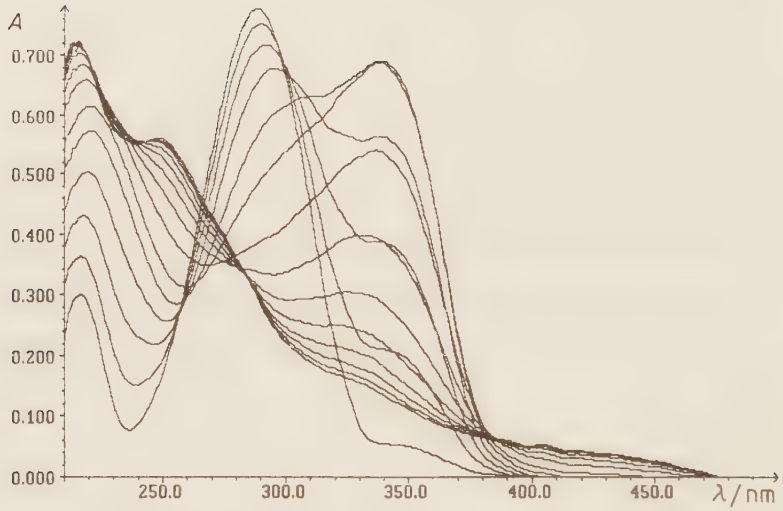


Abb. 9 : Darstellung des Reaktionsspektrums (T = 331 K, pH = 11.0) der alkalischen Hydrolyse von α-Pyron

Die numerische Matrixranganalyse ergibt eindeutig einen Rang von drei. Analog dazu läßt sich aus den ED-Diagrammen (Abb. 10) über drei Teilgeraden bzw. aus einem linearen Verlauf der EDQDQ-Diagramme[1] (Abb. 11) ein Rang von drei ablesen.

[1] bzgl. der Achsenskalierungen der Diagramme zur graphischen Matrixranganalyse (Parametrisierung) vgl. [48]

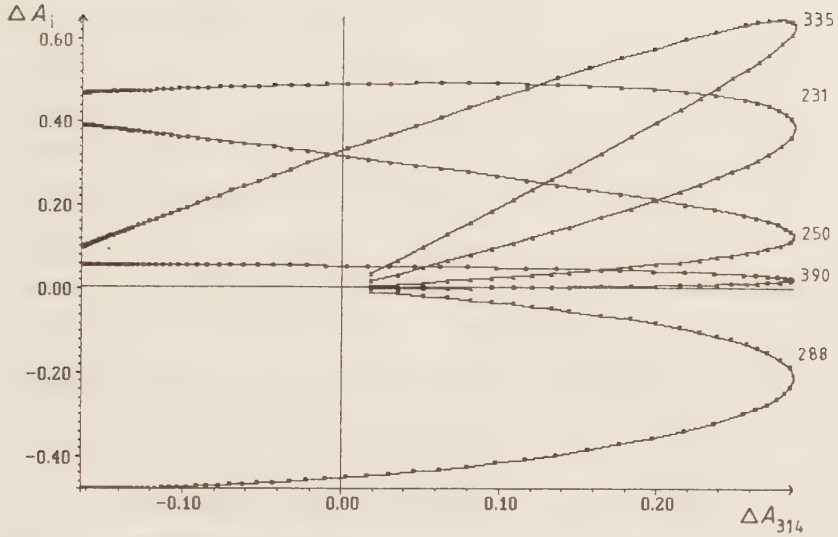


Abb. 10 : ED-Diagramm (T = 331 K, pH = 11.0)
der alkalischen Hydrolyse von α-Pyron

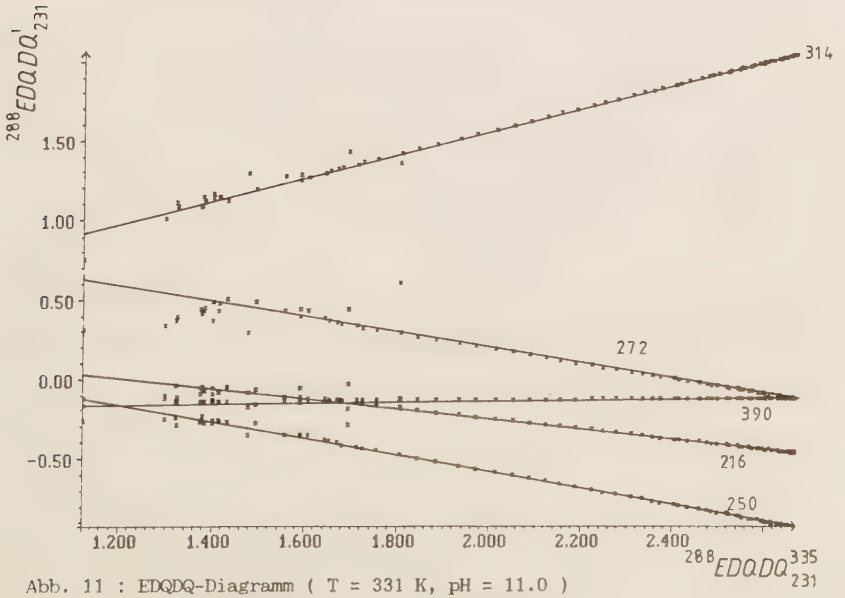


Abb. 11 : EDQDQ-Diagramm (T = 331 K, pH = 11.0)
der alkalischen Hydrolyse von α-Pyron

Zur Auswertung der kinetischen Meßreihen wird demnach eine Folgereaktion mit drei linear unabhängigen Teilschritten herangezogen. Die im Anschluß an die jeweiligen geschlossenen Auswertungen durchgeführte Optimierungsrechnung ergibt stets, daß kein Gleichgewichtsschritt vorhanden ist. Alle Teilreaktionen laufen also vollständig vom Edukt zum Produkt ab.

Die Bestimmung der kinetischen Parameter führt zu folgendem Ergebnis :

Die Geschwindigkeitskonstanten der ersten Teilreaktion hängen linear von der Hydroxidkonzentration der Lösung ab. Es handelt sich um eine Reaktion, die hinsichtlich der Konzentrationen an α-Pyron und Hydroxidionen jeweils erster Ordnung ist, insgesamt also um eine Reaktion zweiter Ordnung. Man erhält (Bedeutung der Größen s. Gl. 64 und Gl. 65, Kap. 4.2.9) :

A = 11.7 10^3 l mol^{-1} s^{-1}

E_A = 31.0 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 28.6 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 175 J K^{-1} mol^{-1}

Die daran anschließenden Folgeschritte erweisen sich hingegen als von der Hydroxidkonzentration unabhängig. Es ergibt sich für den zweiten Schritt :

A = 65.5 10^3 s^{-1}

E_A = 47.9 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 45.4 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 161 J K^{-1} mol^{-1}

bzw. für den dritten Schritt :

A = 466.0 10^6 s^{-1}

E_A = 69.4 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 66.9 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 106 J K^{-1} mol^{-1}

Führt man für eine Temperatur nach der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten eine Berechnung der Einzelspektren durch, so resultiert folgendes Ergebnis :

Ausgangsprodukt der Reaktion ist α-Pyron. Die Spektren bei den einzelnen pH-Werten unterscheiden sich nicht und weisen ein Minimum bei 237 nm sowie ein Maximum bei 289 nm auf (Abb. 37) [vgl. 25, 221 - 223].

Die Spektren der ersten Zwischenkomponente zeigen eine deutliche pH-Abhängigkeit (Abb. 38). Zudem können - vernachlässigt man das Spektrum bei pH 11.9 - zwei isosbestische Punkte abgelesen werden. Man beobachtet Maxima bei 225 nm und 336 nm sowie ein Minimum bei 259 nm.

Ein analoges Verhalten zeigen die Spektren des zweiten Intermediats (Abb. 39). Neben einem isosbestischen Punkt beobachtet man Maxima bei 225 nm und 335 nm sowie ein Minimum bei 264 nm.

Das Endprodukt der Hydrolyse weist schließlich eine Endabsorption mit einer Schulter bei 249 nm auf (Abb. 40).

5.2.2 Alkalische Solvolyse von α-Pyron in Methanol-Puffer-Gemischen

Die alkalische Solvolyse von α-Pyron wurde bei fünf Temperaturen zwischen 307 und 326 K sowie in Mischungen aus gleichen Volumenteilen von Methanol p.a. und vier Puffern zwischen pH 9.8 und pH 10.7 (bzgl. des Pufferansatzes) durchgeführt. In den folgenden zwei Abbildungen wird der Verlauf der Reaktion anhand der Reaktionsspektren in drei- (Abb. 12) bzw. zweidimensionaler (Abb. 13) Darstellung gezeigt.

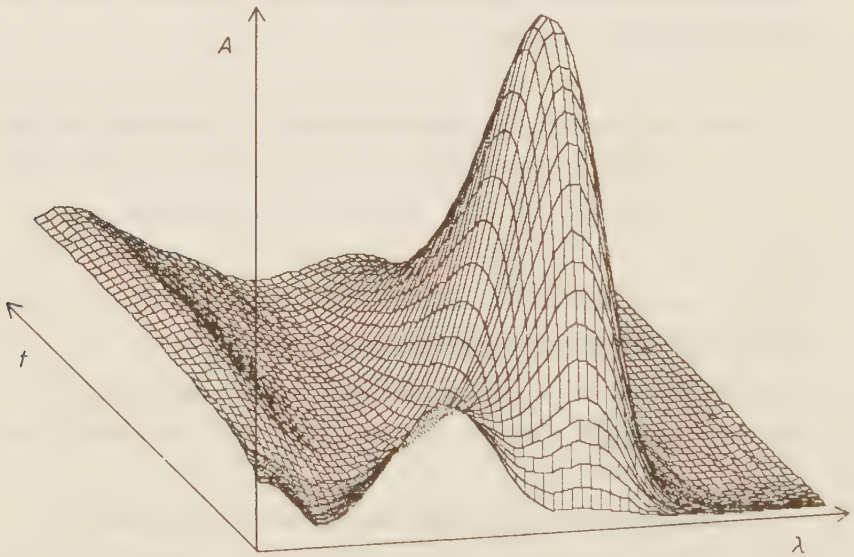


Abb. 12 : 3D-Plot des Reaktionsspektrums (T = 326 K, pH = 9.8) der alkalischen Methanolyse von α-Pyron

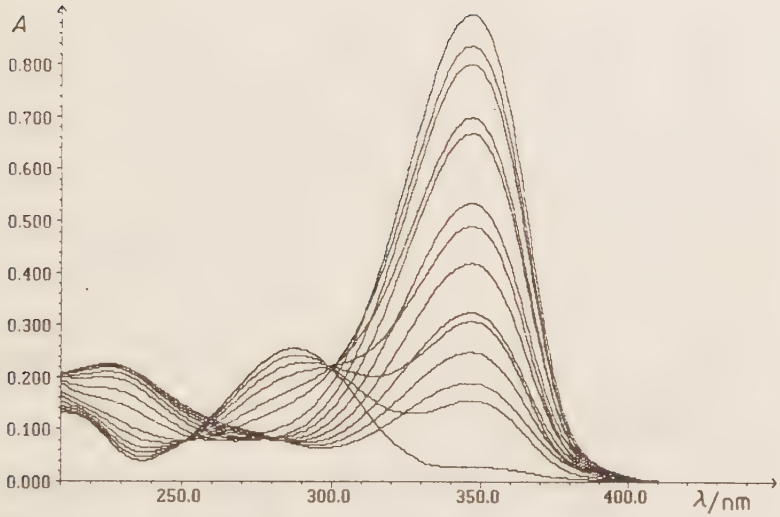


Abb. 13 : Darstellung des Reaktionsspektrums (T = 326 K, pH = 9.8) der alkalischen Methanolyse von α-Pyron

Die numerische Matrixranganalyse ergibt eindeutig einen Rang von zwei. Analog dazu läßt sich aus den ED-Diagrammen (Abb. 14) über zwei Teilgeraden bzw. aus einem linearen Verlauf der EDQ-Diagramme (Abb. 15) ein Rang von zwei ablesen.

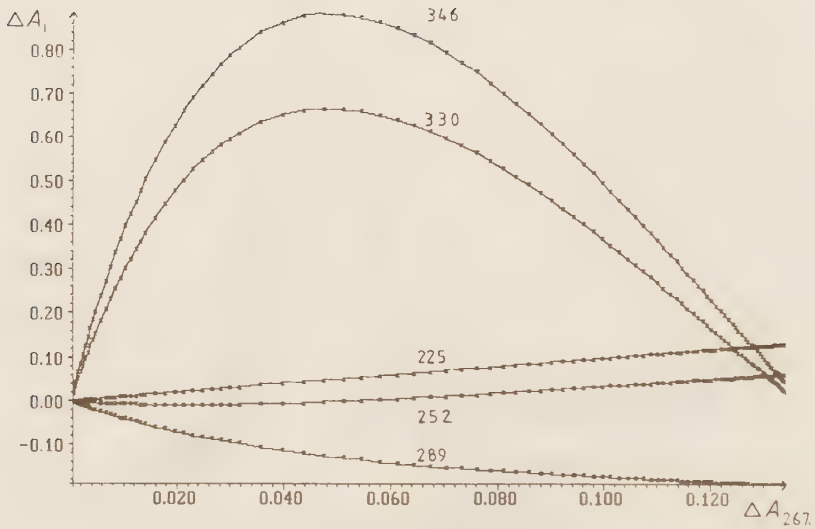


Abb. 14 : ED-Diagramm (T = 326 K, pH = 9.8)
der alkalischen Methanolyse von α-Pyron

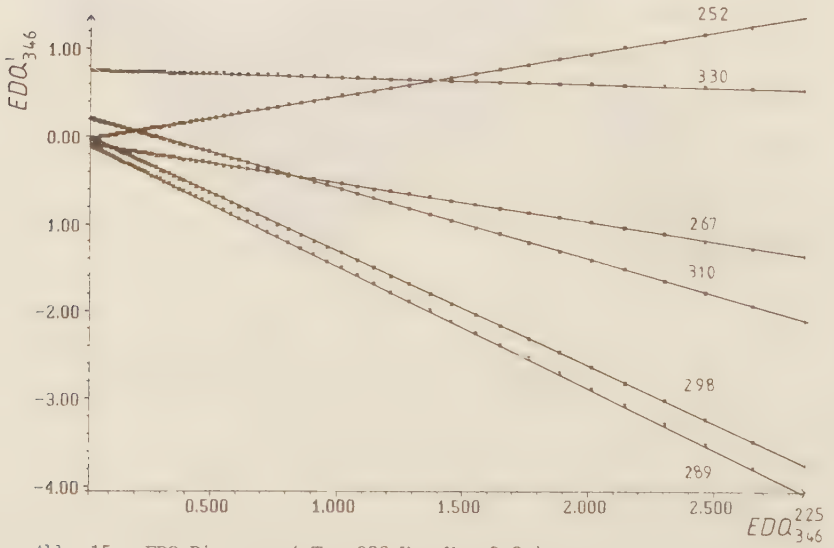


Abb. 15 : EDQ-Diagramm (T = 326 K, pH = 9.8)
der alkalischen Methanolyse von α-Pyron

Zur Auswertung der kinetischen Meßreihen wird demnach eine Folgereaktion mit zwei linear unabhängigen Teilschritten herangezogen. Die im Anschluß an die jeweiligen geschlossenen Auswertungen durchgeführte Optimierungsrechnung ergibt stets, daß kein Gleichgewichtsschritt vorhanden ist. Alle Teilreaktionen laufen also vollständig vom Edukt zum Produkt ab.

Die Bestimmung der kinetischen Parameter führt zu folgendem Ergebnis :

Die Geschwindigkeitskonstanten der ersten Teilreaktion hängen von der Methanolatkonzentration der Lösung ab. Es handelt sich um eine Reaktion, die hinsichtlich der Konzentrationen an α-Pyron und Methanolationen jeweils erster Ordnung ist, insgesamt also um eine Reaktion zweiter Ordnung. Man erhält :

A = 3.0 10^6 l mol^{-1} s^{-1}

E_A = 42.7 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 40.2 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 130 J K^{-1} mol^{-1}

Der daran anschließende Folgeschritt erweist sich hingegen als von der Methanolatkonzentration unabhängig. Es ergibt sich :

A = 4.4 10^6 s^{-1}

E_A = 64.9 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 62.4 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 126 J K^{-1} mol^{-1}

Führt man für eine Temperatur nach der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten eine Berechnung der Einzelspektren durch, so resultiert folgendes Ergebnis :

Ausgangsprodukt der Reaktion ist α-Pyron. Die Spektren bei den einzelnen pH-Werten unterscheiden sich nicht und weisen ein Minimum bei 237 nm sowie ein Maximum bei 289 nm auf (Abb. 41) [vgl. 25, 221 - 223].

Die Spektren der Zwischenkomponente zeigen keine pH-Abhängigkeit (Abb. 42). Man beobachtet ein Maximum bei 347 nm sowie ein Minimum bei 264 nm.

Das Endprodukt der Solvolyse weist schließlich eine Endabsorption mit einer Bande bei 227 nm auf (Abb. 43).

5.2.3 Alkalische Solvolyse von α-Pyron in Gemischen aus Puffern mit anderen Alkoholen

Führt man Solvolysereaktionen in anderen alkoholischen Mischungen aus, so kann man zwei Fälle unterscheiden :

1) Mit zunehmendem organischen Anteil nimmt die Acidität der Alkohole ab. So weisen die Propanole kaum noch acides Verhalten auf. Sie bilden daher in alkalischen Lösungen nur noch unbedeutende Mengen an Alkoholat aus. Da die Anionen dieser Alkohole zudem eine geringere Nukleophilie aufweisen als diejenigen des Methanols bzw. Ethanols, gehen sie in Konkurrenz mit den ebenfalls vorhandenen Hydroxidionen keine Reaktionen mit dem Zielmolekül ein. Man beobachtet daher bei Solvolysen in Mischungen aus Ethanol und Puffern noch denselben Reaktionsverlauf wie in methanolischen Pufferlösungen, während in propanolischen Pufferlösungen reine Hydrolysereaktionen auftreten. Welcher Reaktionsweg jeweils beschritten wird, ist sehr einfach am Verlauf der Reaktionsspektren bzw. an der Lage der Intermediatbanden zu erkennen.
2) Die fluorsubstituierten Alkohole Hexafluorisopropanol bzw. 2.2.2-Trifluorethanol weisen eine im Vergleich zu den entsprechenden Stammverbindungen deutlich höhere Acidität auf. Daher liegen sie in Mischungen mit alkalischen Pufferlösungen in deutlichem Maße dissoziiert vor. Im Gegensatz zu den ebenfalls aciden Alkoholen Methanol und Ethanol wird hier allerdings eine nur sehr langsame Reaktion beobachtet. Die Ursache dazu liegt in der deutlich herabgesetzten Nukleophilie der entsprechenden Alkoholate begründet. Weitergehende kinetische Untersuchungen mit Alkoholen dieser Kategorien sind daher nicht durchgeführt worden.

5.2.4 Alkalische Solvolyse von α-Pyron in Gemischen aus Puffern mit dipolar-aprotischen Solventien

Führt man Solvolysereaktionen in Mischungen aus Puffern mit dipolar-aprotischen Solventien durch, so beobachtet man denselben Verlauf wie in reinen Hydrolysereaktionen. Die Ursache dazu ist in der Tatsache zu suchen, daß diese Lösungsmittel mit den Hydroxidionen des Puffers keine Reaktionen eingehen. Diese stellen daher die einzigen nukleophilen Bestandteile der Reaktionslösung dar und sind allein zu Angriffen auf den Pyronring fähig. Die Geschwindigkeit der Reaktion und damit die einzelnen kinetischen Parameter werden einzig und allein über die Solvatationsfähigkeit des Lösungsmittelgemisches für Anionen beeinflußt.

Beobachtet man trotz allem eine Änderung des Reaktionsablaufs wie z.B. in Mischungen aus Puffern mit Acetonitril, so kann dies häufig mit einer chemischen Veränderung des organischen Lösungsmittels - hier einer Solvolyse des Nitrils zu dem entsprechenden Carbonsäureamid - erklärt werden. In solchen Fällen sind dann aber die Voraussetzungen eines dipolar aprotischen Lösungsmittels nicht mehr gegeben.

5.3 Reaktionen von Cumalinsäure

5.3.1 Alkalische Hydrolyse von Cumalinsäure

Die alkalische Hydrolyse von Cumalinsäure wurde bei fünf Temperaturen zwischen 298 und 317 K sowie vier Puffern zwischen pH 11.0 und pH 11.9 (bzgl. des Pufferansatzes) durchgeführt. In den folgenden zwei Abbildungen wird der Verlauf der Reaktion anhand der Reaktionsspektren in drei- (Abb. 16) bzw. zweidimensionaler (Abb. 17) Darstellung gezeigt.

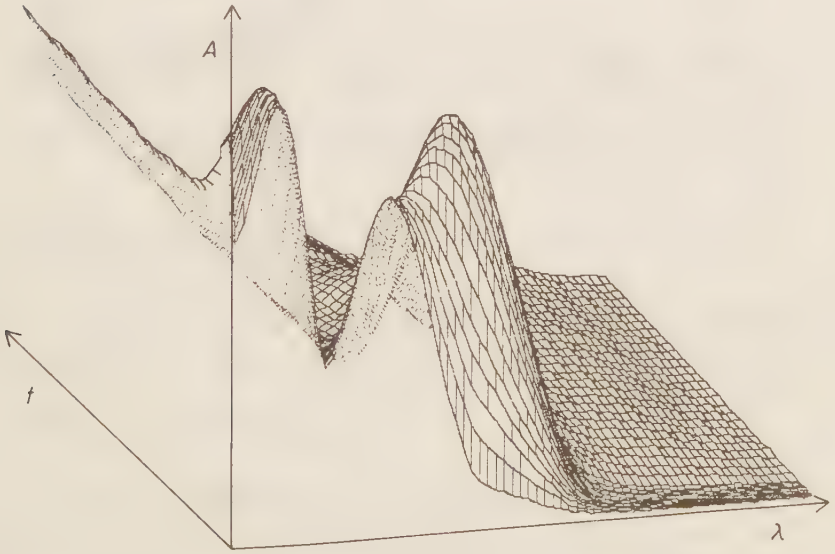


Abb. 16 : 3D-Plot des Reaktionsspektrums (T = 307 K, pH = 11.0) der alkalischen Hydrolyse von Cumalinsäure

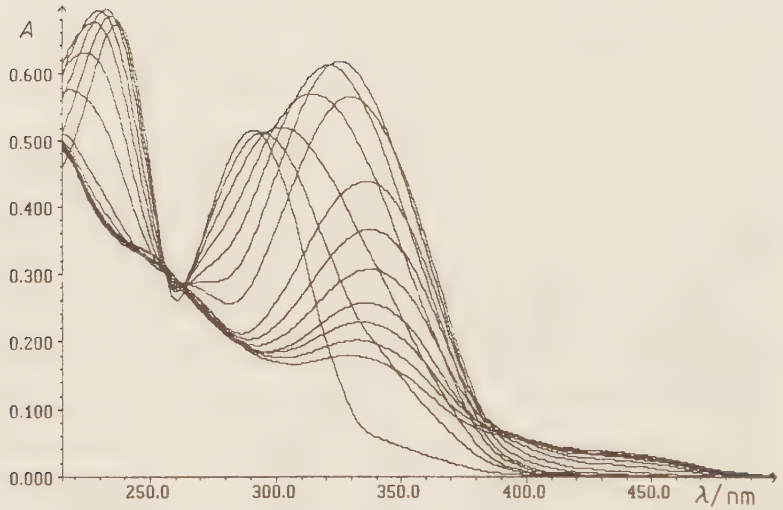


Abb. 17 : Darstellung des Reaktionsspektrums (T = 307 K, pH = 11.0) der alkalischen Hydrolyse von Cumalinsäure

Vergleicht man das Ausgangsspektrum der Cumalinsäure mit dem ersten Spektrum der Reaktion, so ist ersichtlich, daß der hier verfolgten Hydrolysereaktion ein schneller Reaktionsschritt vorgelagert ist. Dieser Schritt kann auf eine Protonenabstraktion der Säurefunktion zurückgeführt werden und ist selbst unter Stopped-Flow-Bedingungen nicht meßbar.

Die numerische Matrixranganalyse ergibt eindeutig einen Rang von drei. Analog dazu läßt sich aus den ED-Diagrammen (Abb. 18) über drei Teilgeraden bzw. aus einem linearen Verlauf der EDQDQ-Diagramme (Abb. 19) ein Rang von drei ablesen.

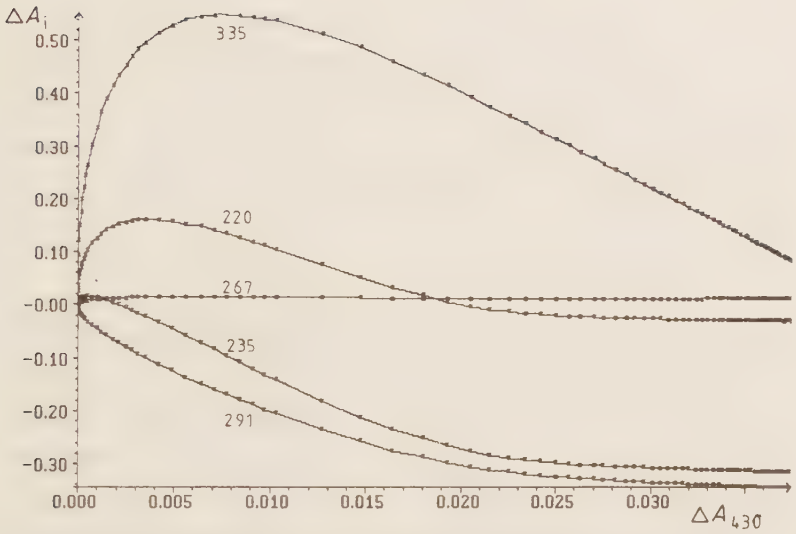


Abb. 18 : ED-Diagramm (T = 307 K, pH = 11.0)
der alkalischen Hydrolyse von Cumalinsäure

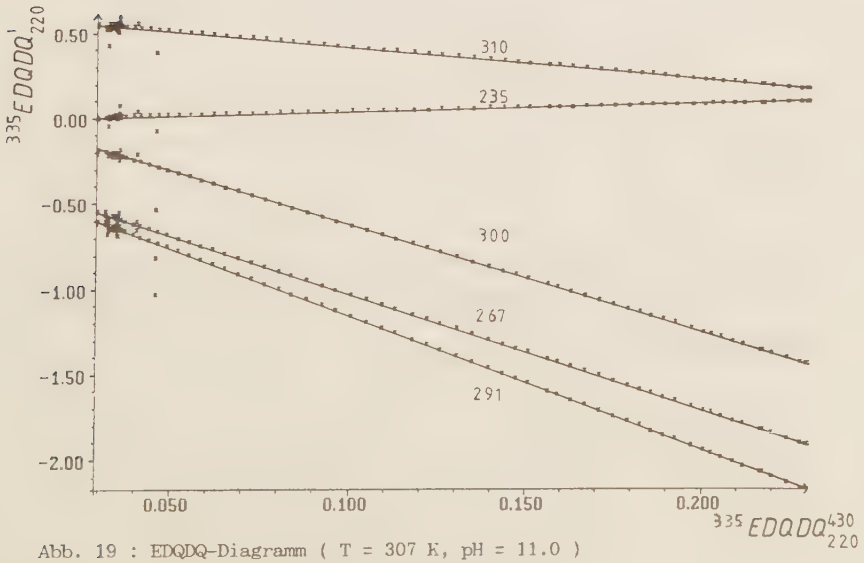


Abb. 19 : EDQDQ-Diagramm (T = 307 K, pH = 11.0)
der alkalischen Hydrolyse von Cumalinsäure

Zur Auswertung der kinetischen Meßreihen wird demnach eine Folgereaktion mit drei linear unabhängigen Teilschritten herangezogen. Die im Anschluß an die jeweiligen geschlossenen Auswertungen durchgeführte Optimierungsrechnung ergibt stets, daß kein Gleichgewichtsschritt vorhanden ist. Alle Teilreaktionen laufen also vollständig vom Edukt zum Produkt ab.

Die Bestimmung der kinetischen Parameter führt zu folgendem Ergebnis :

Die Geschwindigkeitskonstanten der ersten Teilreaktion hängen linear von der Hydroxidkonzentration der Lösung ab. Es handelt sich um eine Reaktion, die hinsichtlich der Konzentrationen an Cumalinsäure und Hydroxidionen jeweils erster Ordnung ist, insgesamt also um eine Reaktion zweiter Ordnung. Man erhält :

A = 10.3 10^3 l mol^{-1} s^{-1}

E_A = 26.2 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 23.7 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 176 J K^{-1} mol^{-1}

Die daran anschließenden Folgeschritte erweisen sich hingegen als von der Hydroxidkonzentration unabhängig. Es ergibt sich für den zweiten Schritt :

A = 12.4 10^6 s^{-1}

E_A = 62.3 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 59.8 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 118 J K^{-1} mol^{-1}

bzw. für den dritten Schritt :

A = 916.0 10^3 s^{-1}

E_A = 60.8 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 58.3 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 139 J K^{-1} mol^{-1}

Führt man für eine Temperatur nach der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten eine Berechnung der Einzelspektren durch, so resultiert folgendes Ergebnis :

Ausgangsprodukt der Reaktion ist das durch Protonenabstraktion aus der Cumalinsäure entstandene Anion. Die Spektren bei den einzelnen pH-Werten unterscheiden sich nicht und weisen zwei Maxima bei 238 nm und 291 nm sowie ein Minimum bei 262 nm auf (Abb. 44) [vgl. 224 - 226].

Die Spektren der ersten Zwischenkomponente zeigen eine deutliche pH-Abhängigkeit sowie einen isosbestischen Punkt (Abb. 45). Man beobachtet Maxima bei 226 nm und 322 nm sowie ein Minimum bei 263 nm.

Ein analoges Verhalten ist in den Spektren des zweiten Intermediats erkennbar, bei dem eine pH-Abhängigkeit allerdings nur im kurzwelligen Teil des Spektrums auftritt (Abb. 46). Neben einem isosbestischen Punkt beobachtet man Maxima bei 260 nm und 340 nm sowie ein Minimum bei 288 nm.

Das Endprodukt der Hydrolyse weist schließlich eine Endabsorption mit einer Schulter bei 249 nm auf (Abb. 47).

5.3.2 Alkalische Solvolyse von Cumalinsäure in Methanol-Puffer-Gemischen

Eine alkalische Solvolyse von Cumalinsäure wurde bei fünf Temperaturen zwischen 293 und 312 K sowie im Mischungen aus gleichen Volumenteilen von Methanol p.a. und vier Puffern zwischen pH 11.0 und pH 11.9 (bzgl. des Pufferansatzes) durchgeführt. In den folgenden zwei Abbildungen wird der Verlauf der Reaktion anhand der Reaktionsspektren in drei- (Abb. 20) bzw. zweidimensionaler (Abb. 21) Darstellung gezeigt.

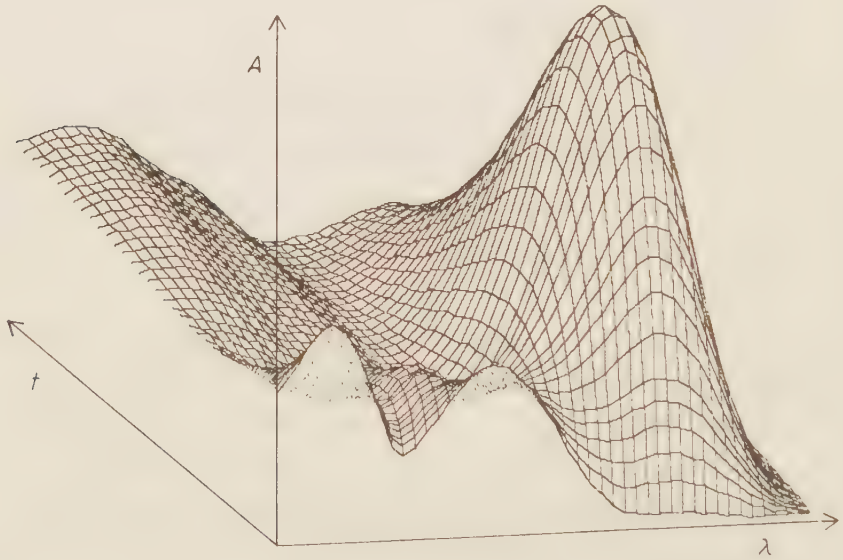


Abb. 20 : 3D-Plot des Reaktionsspektrums (T = 312 K, pH = 11.0) der alkalischen Methanolyse von Cumalinsäure

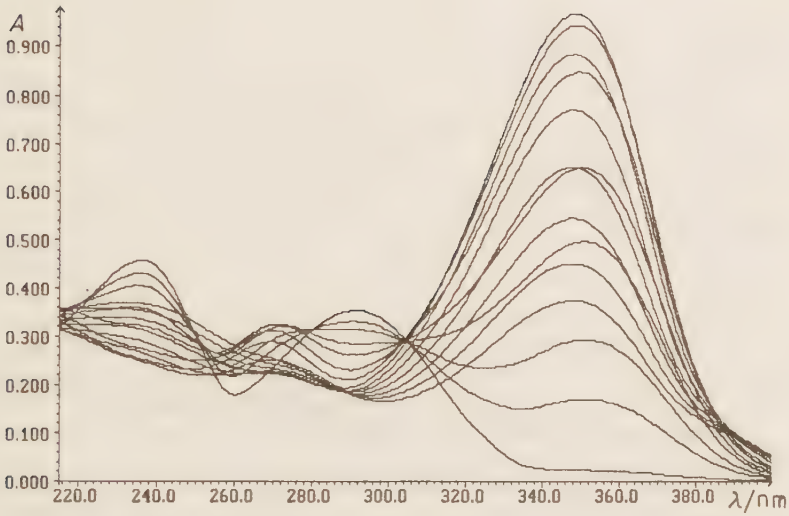


Abb. 21 : Darstellung des Reaktionsspektrums (T = 312 K, pH = 11.0) der alkalischen Methanolyse von Cumalinsäure

Vergleicht man das Ausgangsspektrum der Cumalinsäure mit dem ersten Spektrum der Reaktion, so ist ersichtlich, daß auch bei der hier verfolgten Solvolysereaktion ein schneller Reaktionsschritt vorgelagert ist. Dieser Schritt kann auf eine Protonenabstraktion der Säurefunktion zurückgeführt werden und ist selbst unter Stopped-Flow-Bedingungen nicht meßbar.

Die numerische Matrixranganalyse ergibt eindeutig einen Rang von drei. Analog dazu läßt sich aus den ED-Diagrammen (Abb. 22) über drei Teilgeraden bzw. aus einem linearen Verlauf der EDQDQ-Diagramme (Abb. 23) ein Rang von drei ablesen.

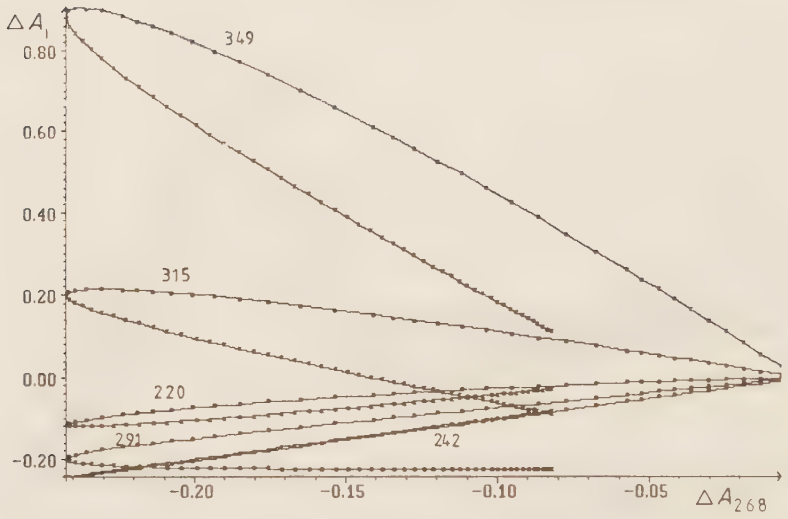


Abb. 22 : ED-Diagramm (T = 312 K, pH = 11.0)
der alkalischen Methanolyse von Cumalinsäure

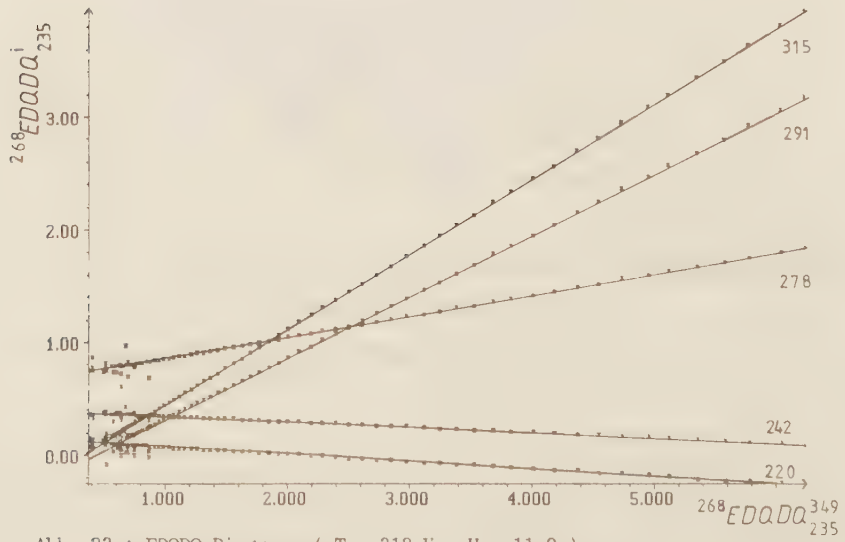


Abb. 23 : EDQDQ-Diagramm (T = 312 K, pH = 11.0)
der alkalischen Methanolyse von Cumalinsäure

Zur Auswertung der kinetischen Meßreihen wird demnach eine Folgereaktion mit drei linear unabhängigen Teilschritten herangezogen. Die im Anschluß an die jeweiligen geschlossenen Auswertungen durchgeführte Optimierungsrechnung ergibt stets, daß kein Gleichgewichtsschritt vorhanden ist. Alle Teilreaktionen laufen also vollständig vom Edukt zum Produkt ab.

Die Bestimmung der kinetischen Parameter führt zu folgendem Ergebnis :

Die Geschwindigkeitskonstanten der ersten Teilreaktion hängen linear von der Methanolatkonzentration der Lösung ab. Es handelt sich um eine Reaktion, die hinsichtlich der Konzentrationen an Cumalinsäure und Methanolationen jeweils erster Ordnung ist, insgesamt also um eine Reaktion zweiter Ordnung. Man erhält :

A = 93.4 10^3 l mol^{-1} s^{-1}

E_A = 36.4 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 33.9 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 158 J K^{-1} mol^{-1}

Die daran anschließenden Folgeschritte erweisen sich hingegen als von der Methanolatkonzentration unabhängig. Es ergibt sich für den zweiten Schritt :

A = 888.0 10^3 s^{-1}

E_A = 57.2 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 54.7 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 139 J K^{-1} mol^{-1}

bzw. für den dritten Schritt :

A = 3.2 10^9 s^{-1}

E_A = 85.6 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 83.1 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 52 J K^{-1} mol^{-1}

Führt man für eine Temperatur nach der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten eine Berechnung der Einzelspektren durch, so resultiert folgendes Ergebnis :

Ausgangsprodukt der Reaktion ist das durch Protonenabstraktion aus der Cumalinsäure entstandene Anion. Die Spektren bei den einzelnen pH-Werten unterscheiden sich nicht und weisen zwei Maxima bei 235 nm und 291 nm sowie ein Minimum bei 260 nm auf (Abb. 48) [vgl. 224 - 226].

Die Spektren der ersten Zwischenkomponente zeigen ebenfalls keine pH-Abhängigkeit (Abb. 49). Man beobachtet Maxima bei 268 nm und 351 nm sowie ein Minimum bei 292 nm.

Hingegen ist in den Spektren des zweiten Intermediats eine - wenn auch geringe - pH-Abhängigkeit zu erkennen (Abb. 50). Es treten Maxima bei 228 nm und 347 nm sowie ein Minimum bei 263 nm auf.

Das Endprodukt der Solvolyse zeigt schließlich eine Endabsorption mit einer Bande bei 249 nm (Abb. 51).

5.3.3 Alkalische Solvolyse von Cumalinsäure in Ethanol-Puffer-Gemischen

Eine weitere alkalische Solvolyse von Cumalinsäure wurde bei fünf Temperaturen zwischen 312 und 331 K sowie in Mischungen aus gleichen Volumenteilen von Ethanol p.a. und vier Puffern zwischen pH 9.8 und pH 10.7 (bzgl. des Pufferansatzes) durchgeführt. In den folgenden zwei Abbildungen wird der Verlauf der Reaktion anhand der Reaktionsspektren in drei- (Abb. 24) bzw. zweidimensionaler (Abb. 25) Darstellung gezeigt.

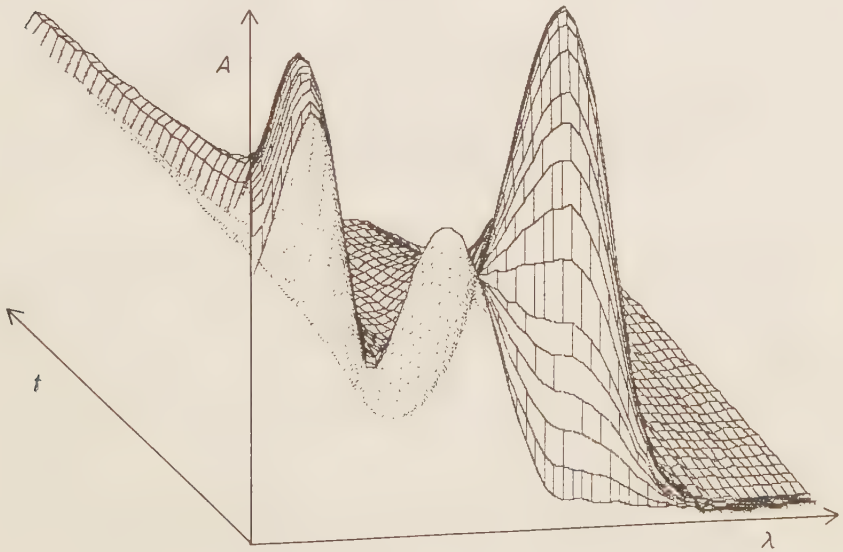


Abb. 24 : 3D-Plot des Reaktionsspektrums (T = 331 K, pH = 9.8) der alkalischen Ethanolyse von Cumalinsäure

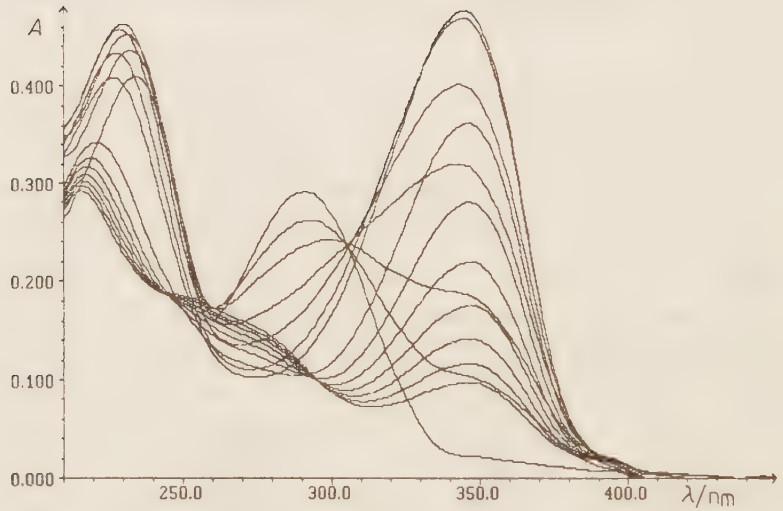


Abb. 25 : Darstellung des Reaktionsspektrums (T = 312 K, pH = 11.0) der alkalischen Ethanolyse von Cumalinsäure

Vergleicht man das Ausgangsspektrum der Cumalinsäure mit dem ersten Spektrum der Reaktion, so ist ersichtlich, daß der hier verfolgten Solvolysereaktion ein schneller Reaktionsschritt vorgelagert ist. Dieser Schritt kann auf eine Protonenabstraktion der Säurefunktion zurückgeführt werden und ist selbst unter Stopped-Flow-Bedingungen nicht meßbar.

Die numerische Matrixranganalyse ergibt eindeutig einen Rang von drei. Analog dazu läßt sich aus den ED-Diagrammen (Abb. 26) über drei Teilgeraden bzw. aus einem linearen Verlauf der EDQDQ-Diagramme (Abb. 27) ein Rang von drei ablesen.

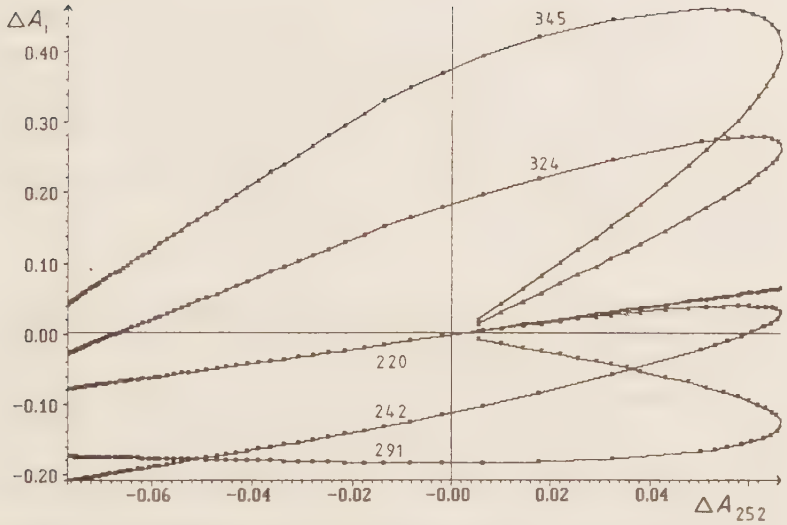


Abb. 26 : ED-Diagramm (T = 331 K, pH = 9.8)
der alkalischen Ethanolyse von Cumalinsäure

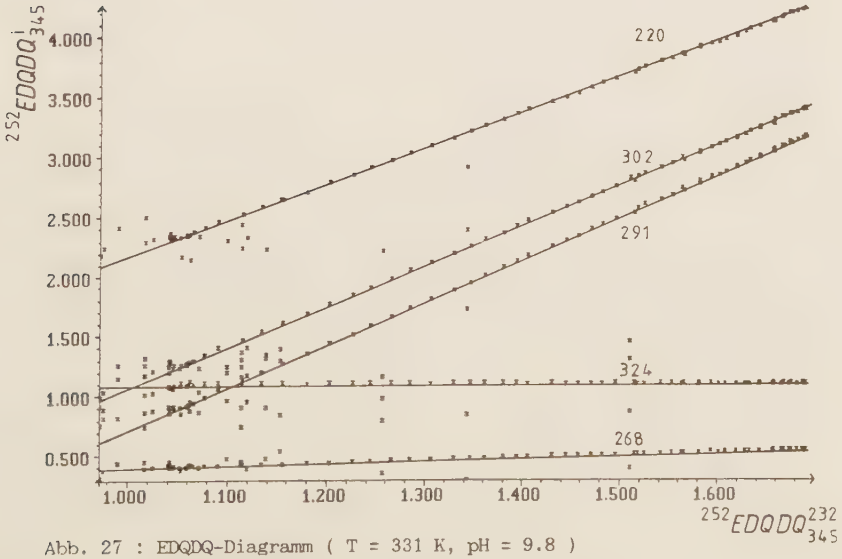


Abb. 27 : EDQDQ-Diagramm (T = 331 K, pH = 9.8)
der alkalischen Ethanolyse von Cumalinsäure

Zur Auswertung der kinetischen Meßreihen wird demnach eine Folgereaktion mit drei linear unabhängigen Teilschritten herangezogen. Die im Anschluß an die jeweiligen geschlossenen Auswertungen durchgeführte Optimierungsrechnung ergibt stets, daß kein Gleichgewichtsschritt vorhanden ist. Alle Teilreaktionen laufen also vollständig vom Edukt zum Produkt ab.

Die Bestimmung der kinetischen Parameter führt zu folgendem Ergebnis :

Die Geschwindigkeitskonstanten der ersten Teilreaktion hängen linear von der Ethanolatkonzentration der Lösung ab. Es handelt sich um eine Reaktion, die hinsichtlich der Konzentrationen an Cumalinsäure und Ethanolationen jeweils erster Ordnung ist, insgesamt also um eine Reaktion zweiter Ordnung. Man erhält :

A = 2.1 10^6 l mol^{-1} s^{-1}

E_A = 35.8 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 33.3 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 132 J K^{-1} mol^{-1}

Die daran anschließenden Folgeschritte erweisen sich hingegen als von der Ethanolatkonzentration unabhängig. Es ergibt sich für den zweiten Schritt :

A = 65.2 10^6 s^{-1}

E_A = 68.9 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 66.4 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 104 J K^{-1} mol^{-1}

bzw. für den dritten Schritt :

A = 59.5 s^{-1}

E_A = 38.0 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 35.5 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 219 J K^{-1} mol^{-1}

Führt man für eine Temperatur nach der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten eine Berechnung der Einzelspektren durch, so resultiert folgendes Ergebnis :

Ausgangsprodukt der Reaktion ist das durch Protonenabstraktion aus der Cumalinsäure entstandene Anion. Die Spektren bei den einzelnen pH-Werten unterscheiden sich nicht und weisen zwei Maxima bei 234 nm und 291 nm sowie ein Minimum bei 261 nm auf (Abb. 52) [vgl. 224 - 226].

Die Spektren der ersten Zwischenkomponente - vernachlässigt man das Spektrum bei pH 9.8 einmal - zeigen eine deutliche pH-Abhängigkeit mit zwei isosbestischen Punkten (Abb. 53). Man beobachtet Maxima bei 229 nm und 335 nm sowie ein Minimum bei 275 nm.

Ein analoges Verhalten - allerdings ohne das Vorhandensein von isosbestischen Punkten oder Schnittbereichen - weisen die Spektren des zweiten Intermediats auf (Abb. 54). Es treten Maxima bei 223 nm und 347 nm sowie ein Minimum bei 274 nm auf.

Das Endprodukt der Solvolyse zeigt schließlich eine Endabsorption mit einer Bande bei 254 nm (Abb. 55).

5.3.4 Alkalische Solvolyse von Cumalinsäure in Gemischen aus Puffern mit höheren Alkoholen

Für Reaktionen der Cumalinsäure in Mischungen aus anderen Alkoholen mit Puffern gilt dasselbe wie unter 5.2.3 für Reaktionen des α-Pyrons.

5.3.5 Alkalische Solvolyse von Cumalinsäure in Gemischen aus Puffern mit dipolar-aprotischen Solventien

Für Reaktionen der Cumalinsäure in Mischungen aus dipolar aprotischen Solventien mit Puffern gilt dasselbe wie unter 5.2.4 für Reaktionen des α-Pyrons.

5.4 Reaktionen von Isodehydracetsäure

5.4.1 Alkalische Solvolyse von Isodehydracetsäure in Ethanol-Wasser-Gemischen

Die alkalische Hydrolyse von Isodehydracetsäure wurde bei fünf Temperaturen zwischen 312 und 331 K sowie in Mischungen aus gleichen Volumenteilen von Ethanol p.a. und vier Natriumhydroxidlösungen zwischen 0.05 mol l^{-1} und 0.20 mol l^{-1} durchgeführt. In Abbildung 28 wird das zugehörige Reaktionsspektrum dargestellt.

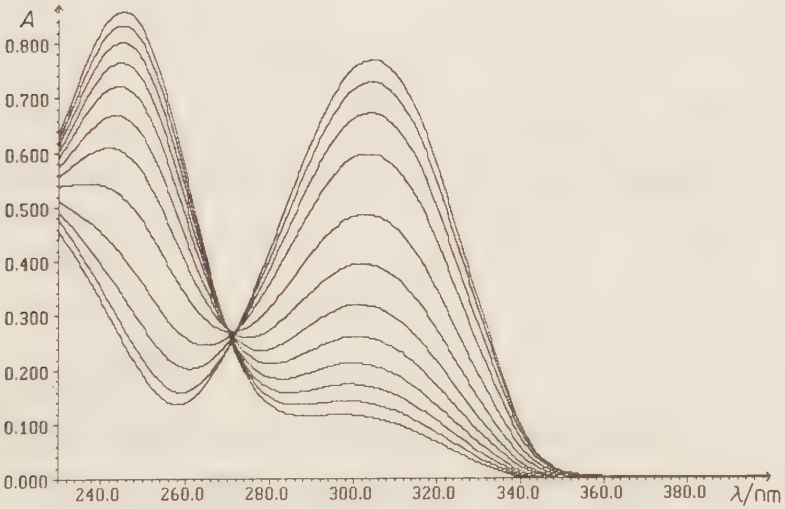


Abb. 28 : Darstellung des Reaktionsspektrums (T = 331 K, 0.05 n NaOH) der alkalischen Hydrolyse von Isodehydracetsäure

Ausgangsprodukt der Reaktion ist das durch Protonenabstraktion aus der Isodehydracetsäure hervorgegangene Anion. Dieser Reaktionsschritt ist so schnell, daß er selbst bei drastisch verringerter Hydroxidkonzentration unter Verwendung der Stopped-Flow-Methode nicht verfolgt werden kann.

Die numerische Matrixranganalyse ergibt eindeutig einen Rang von eins. Analog dazu läßt sich in den ED-Diagrammen der Abb. 29 ein linearer Zusammenhang ablesen.

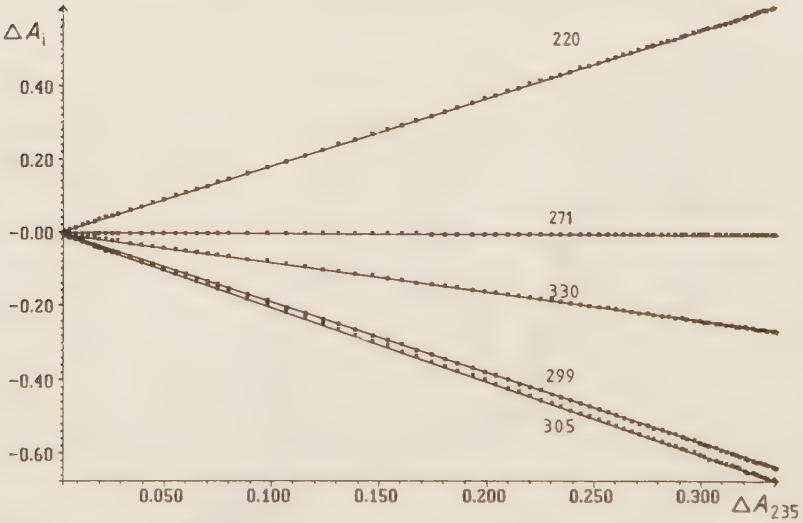


Abb. 29 : ED-Diagramm (T = 331 K, 0.05 n NaOH)
der alkalischen Hydrolyse von Isodehydracetsäure

Zur Auswertung der kinetischen Meßreihen wird demnach eine einheitliche Reaktion erster Ordnung herangezogen. Die im Anschluß an die jeweiligen geschlossenen Auswertungen durchgeführte Optimierungsrechnung ergibt stets, daß kein Gleichgewichtsschritt vorhanden ist.

Die Bestimmung der kinetischen Parameter führt zu folgendem Ergebnis :

Die Geschwindigkeitskonstante hängt linear von der Hydroxidkonzentration der Lösung ab. Es handelt sich um eine Reaktion, die hinsichtlich der Konzentrationen an Isodehydracetsäure und Hydroxidionen jeweils erster Ordnung ist, insgesamt also um eine Reaktion zweiter Ordnung. Man erhält :

A = 60.1 10^6 l mol^{-1} s^{-1}

E_A = 62.8 kJ mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$ = 60.3 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = - 104 J K^{-1} mol^{-1}

Führt man für eine Temperatur nach der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten eine Berechnung der Einzelspektren durch, so resultiert folgendes Ergebnis :

Die Spektren der Ausgangssubstanz unterscheiden sich bei den einzelnen pH-Werten nicht und weisen ein Minimum bei 258 nm sowie ein Maximum bei 304 nm auf (Abb. 56).

Das Endprodukt der Hydrolyse zeigt - ebenfalls unabhängig von der Alkalikonzentration - eine Absorptionsbande bei 246 nm (Abb. 57).

5.4.2 Alkalische Solvolyse von Isodehydracetsäure in Gemischen aus Wasser und organischen Solventien

Für Reaktionen der Isodehydracetsäure in Mischungen aus dipolar aprotischen Solventien mit Alkalilösungen bzw. Puffern gilt dasselbe wie unter 5.2.4 für Reaktionen des α-Pyrons.

6 Diskussion der Ergebnisse

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß man das Reaktionsverhalten der Cumalinsäure - das eigentlich den Anlaß zu dieser Arbeit gegeben hat - nicht isoliert betrachten kann, sondern im Zusammenhang mit der Struktur des Pyronringes sehen muß.

Im einzelnen kann man aus den Meßergebnissen folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten :

6.1 Sterisch ungehinderte α-Pyrone

Zu dieser Gruppe zählen alle α-Pyrone, die in der 6-Stellung unsubstituiert sind. Um das Reaktionsverhalten dieser Gruppe zu verstehen, darf man die entsprechenden Verbindungen nicht als einfache Lactone auffassen. Infolge ihrer besonderen Struktur ist beim Angriff eines Nukleophils folgende Delokalisierung der negativen Ladung im Ringsystem möglich :

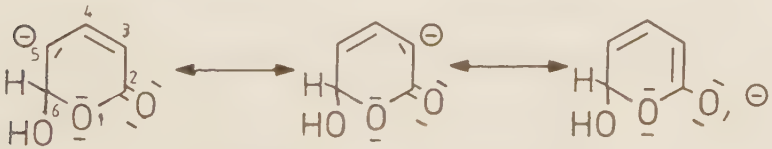


Abb. 30 : Delokalisation einer negativen Ladung am α-Pyron

Damit kann die hohe Reaktivität dieser Verbindungsklasse gegenüber Nukleophilen erklärt werden.

Die Delokalisierung einer zusätzlich in den Ring eingebrachten negativen Ladung führt zu einer gesteigerten Aromatizität des Ringsystems und stabilisiert diese Form gegenüber dem nichtionischen α-Pyron, bei dem aromatische Strukturen nur unter Ladungstrennung denkbar sind. Daraus ergibt sich, daß das primäre Additionsprodukt eines nukleophilen Angriffs als Zwischenprodukt einer Folgereaktion auftritt und nicht als nur hypothetischer Übergangszustand formuliert werden kann. Endgültig stabil ist dieses Zwischenprodukt allerdings nicht, sondern spaltet unter dem Einfluß alkalischer Bedingungen den Ring auf [vgl. 37]. Im Unterschied z.B. zur Hydrolyse der strukturell verwandten Cumarine [227] verläuft dieser Schritt hingegen sehr langsam.

Weiterhin wird die Reaktivität des Ringsystems sowohl durch das Vorhandensein bestimmter Substituenten als auch durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflußt.

6.1.1 Lösungsmitteleinflüsse

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Solvolysereaktion wurde untersucht, um Aufschlüsse über die Art des nukleophilen Reaktionspartners sowie über die Abhängigkeit der Reaktivität der Zwischenkomponenten von der Solvatationsfähigkeit des Lösungsmittels und damit über ihre Struktur zu erhalten.

6.1.1.1 Dipolar aprotische Lösungsmittel

Welcher Teil eines Lösungsmittelgemisches als Nukleophil wirkt, hängt stark von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ab. In reinen Pufferlösungen kann nur eine Hydrolysereaktion stattfinden. Dasselbe Reaktionsverhalten tritt in Mischungen aus Puffern bzw. Alkalilösungen mit dipolar-aprotischen Solventien auf. Hier können sich im Lösungsmittelgemisch keine anderen nukleophil wirkenden Teilchen bilden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird daher einzig und allein von der Solvatationsfähigkeit des Lösungsmittelgemischs beeinflußt. Qualitativ läßt sich feststellen, daß der erste Reaktionsschritt - der Angriff des Nukleophils auf den Pyronring - ähnlich schnell bzw. sogar geringfügig schneller abläuft wie in reinen Pufferlösungen, während die Ringspaltung langsamer reagiert. Das steht im Einklang mit der postulierten Struktur des Additionsproduktes, bei dem die negative Ladung des Nukleophils im Ringsystem des Additionsproduktes delokalisiert wird und dessen Stabilität sogar etwas steigert. Analog dazu führt ein Zerfall des Ringsystems in offenkettige Produkte dazu, daß nun Anionen solvatisiert werden müssen. Schlechter solvatisierende Lösungsmittel verlangsamen demnach die Reaktion.

6.1.1.2 Lösungsmittel mit alkoholischen Komponenten

Verwendet man Lösungsmittelgemische, die neben einer wässrig alkalischen Komponente noch Alkohole enthalten, so stellt sich zwischen den Hydroxidionen und den Alkoholmolekülen ein Gleichgewicht ein. Die Gleichgewichtslage wird dabei stark von der Acidität des Lösungsmittels beeinflußt. Aus dem Verlauf der Reaktionsspektren ist leicht

abzulesen, ob ein Hydrolyse- oder Solvolysemechanismus stattfindet. Hinweise auf die Struktur des Additionsproduktes ergeben sich aus dem Vergleich von Literaturdaten mit den berechneten Intermediatspektren. Vergleicht man die Spektren von in 6-Stellung hydroxisubstituierten α-Pyronen [22, 228 - 230] mit den Spektren der ersten Intermediate, so ergibt sich hinsichtlich Bandenlage und -intensität eine große Übereinstimmung.

Acide Alkohole wie Methanol und Ethanol bilden im Gleichgewicht je nach Temperatur und Zusammensetzung der Lösung entsprechende Alkoholationen aus. Diese sind stärker nukleophil als die Hydroxidionen und greifen daher bevorzugt das Ringsystem an. Die erhöhte Nukleophilie der Alkoholate in wässrigen Mischungen läßt sich aus dem Reaktionsspektren ablesen - es findet eine reine Solvolyse statt - und spiegelt sich in einem deutlich höheren Frequenzfaktor A des ersten Schrittes wieder :

Reaktionen von α-Pyron :

	A [l mol^{-1} s^{-1}]	E_A [kJ mol^{-1}]
Wasser	11.7 10^3	31.0
Methanol	3000 10^3	42.7

Reaktionen von Cumalinsäure :

	A [l mol^{-1} s^{-1}]	E_A [kJ mol^{-1}]
Wasser	10.3 10^3	26.2
Methanol	93.4 10^3	36.4
Ethanol	2070 10^3	35.8

In alkoholischen Lösungsmittelgemischen finden demnach wesentlich mehr Zusammenstöße zwischen den nukleophilen Partikeln und dem Ringsystem statt. Im Unterschied zur reinen Hydrolyse führt hier allerdings - ablesbar aus der jeweils höheren Aktivierungsenergie - nur ein geringerer Anteil stattgefundener Stöße zu einer erfolgreichen Reaktion. Die höhere Stoßzahl kann wahrscheinlich auf eine schlechtere

Solvatationsfähigkeit des Lösungsmittelgemisches gegenüber rein wäßrigen Lösungen zurückgeführt werden, da sie zudem - wie im Fall der Cumalinsäure - mit steigender Kettenlänge des organischen Molekülteils und damit abnehmender Solvatationsfähigkeit stark zunimmt, während die höhere Aktivierungsenergie der Alkoholyse damit erklärt werden kann, daß das Additionsprodukt im Unterschied zur Hydrolyse nicht zur Tautomerie nach :

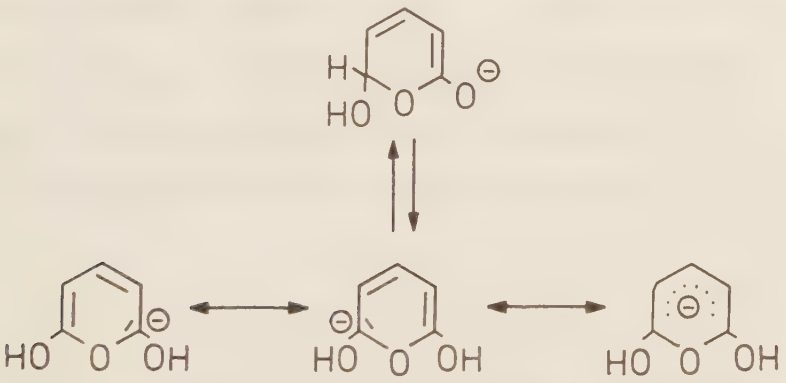


Abb. 31 : Tautomeriegleichgewicht eines Hydroxi-α-Pyrons

befähigt ist. Der Einfluß tautomerer Strukturen auf die Stabilität und das spektrale Verhalten der α-Pyrone ist in der Literatur beschrieben worden [39, 229]. Diese Möglichkeit zur Tautomerie kann das Additionsprodukt - wenn es erst einmal gebildet ist - gegenüber einem nicht tautomeriefähigen Alkoholataddukt stabilisieren. Sterische Effekte können ausgeschlossen werden, da im Fall der voluminöseren Ethanolatreste höhere Aktivierungsenergien im Vergleich mit der Methanolyse beobachtet werden müßten.

Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten der folgenden Reaktionsschritte, so machen sich Schwierigkeiten in der Auswertung

der Messungen bemerkbar. Mit zunehmender Anzahl von Folgeschritten wird die eindeutige Bestimmung der weiteren Geschwindigkeitskonstanten immer unsicherer. Die Ursache ist in den zunehmend komplexer werdenden Konzentrations- bzw. Extinktions-Zeit-Gesetzen zu suchen. Daher sind die Aktivierungsparameter der Folgeschritte mit größeren Fehlern behaftet als die des ersten Schrittes.

Bei der Solvolyse der Cumalinsäure in verschiedenen Lösungsmittelgemischen fällt eine besonders starke Unterscheidung der Aktivierungsparameter des dritten Reaktionsschrittes auf. Diese Abweichungen können nicht mehr durch Meßfehler erklärt werden. Im Vergleich zur Methanolyse beobachtet man bei der Ethanolyse eine deutlich geringere Aktivierungsenthalpie sowie eine deutlich negativere Aktivierungsentropie :

Ringspaltungsreaktion der Cumalinsäure :

	$\Delta H^{\ddagger}$[kJ mol^{-1}]	$\Delta S^{\ddagger}$[J K^{-1} mol^{-1}]	
Methanol	83.1	- 52	
Ethanol	35.5	- 219	
Puffer	58.3	- 139	
(Methanol	62.4	- 126	α-Pyron)

Es ist leicht erkennbar, daß der Mittelwert dieser beiden Extrema in etwa mit den Aktivierungsparametern der Hydrolyse von Cumalinsäure bzw. der Methanolyse von α-Pyron übereinstimmt. Eine einleuchtende Erklärung für das abweichende Verhalten konnte nicht gefunden werden.

Zudem muß eine Unterscheidung zwischen α-Pyron und Cumalinsäure gemacht werden, die in zwei bzw. in drei Schritten solvolysieren.

Der grundlegende Unterschied zwischen Hydrolyse und Solvolyse liegt in der Struktur des angreifenden Nukleophils begründet. Während

ein Hydroxidteilchen nach der Addition zur Tautomerie befähigt ist und damit größere strukturelle Änderungen des Additionsproduktes ermöglicht, ist dies im Fall von Alkoholaten nicht möglich. Daher kann man die Aktivierungsparameter der Folgeschritte beider Reaktionstypen nicht miteinander vergleichen.

Neben Methanol und Ethanol sind für qualitative Untersuchungen weitere Alkohole herangezogen worden :

1) Höhere Alkohole wie n-Propanol oder i-Propanol besitzen eine deutlich geringere Acidität und bilden im Gleichgewicht nur unbedeutende Mengen Alkoholat aus. Als Folge davon sowie der geringeren Nukleophilie der entsprechenden Alkoholate beobachtet man hier einen reinen Hydrolysemechanismus.
2) Stark acide Alkohole wie Hexafluorisopropanol oder 2.2.2-Trifluorethanol sind in alkalischen Lösungen zwar in hohem Ausmaß dissoziiert, doch zeigen die Alkoholate aufgrund ihrer geringen Basizität auch nur ein schwaches nukleophiles Verhalten. Experimentell wurde daher auch eine nur sehr langsame Reaktion beobachtet.

6.1.2 Substituenteneinflüsse

Substituenten am Pyronring können einen bedeutenden Einfluß sowohl auf die Reaktionsgeschwindigkeit als auch auf den Reaktionsweg ausüben.

Betrachtet man zuerst den Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Schrittes, d.h. der Addition des Nukleophils an den Pyronring, so ergibt sich für die :

Hydrolysereaktionen :

	A [l mol^{-1} s^{-1}]	E_A [kJ mol^{-1}]
α-Pyron	11.7 10^3	31.0
Cumalinsäure	10.3 10^3	26.2

bzw. Methanolysereaktionen :

	A [l mol^{-1} s^{-1}]	E_A [kJ mol^{-1}]
α-Pyron	3000 10^3	42.7
Cumalinsäure	93.4 10^3	36.4

Die Einführung der Carboxylfunktion in den Pyronring führt also über eine Absenkung der Aktivierungsenergie zu einer erheblichen Beschleunigung der Reaktion. Das steht mit der Theorie in Einklang, die beim Vorhandensein elektronenziehender Substituenten eine höhere Reaktivität des Ringsystems gegenüber Nukleophilen fordert.
Auffällig ist hier der besonders hohe Frequenzfaktor der Methanolysereaktion des α-Pyrons. Eine einleuchtende Begründung dafür konnte nicht gefunden werden, da unter der Voraussetzung, daß es sich in beiden Fällen um dasselbe angreifende Agens handelt, unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen die Gesamtzahl der Stöße zwischen Nukleophil und Zielmolekül in etwa gleich sein müßte (vgl. auch Hydrolysereaktion).

Neben diesem Effekt auf die Geschwindigkeitskonstante der Addition des Nukleophils kann der Substituent auch den weiteren Reaktionsablauf beeinflussen. Es ist bekannt, daß carboxylsubstituierte Pyrone unter alkalischen Bedingungen leicht decarboxylieren [3]. So kann das Vorhandensein einer Carboxylfunktion Anlaß zu einem weiteren Reaktionsschritt geben. Im Fall der Methanolyse des α-Pyrons beobachtet man zwei Reaktionsschritte, während Cumalinsäure im Unterschied dazu in drei Schritten solvolysiert. Vergleicht man die berechneten Intermediatspektren miteinander, so stellt man fest, daß die Spektren des zweiten Intermediats der Cumalinsäure mit denen des Intermediats des α-Pyrons sowie die Spektren beider Endprodukte miteinander vergleichbar sind. Man kann daraus folgern, daß im Fall der Cumalinsäure das erste Intermediat decarboxyliert. Das zweite Intermediat muß in diesem Fall in seiner Struktur mit dem Intermediat der Pyronsolvolyse übereinstimmen, ebenso wie beide Endprodukte gleich sein müssen.

Betrachtet man die Hydrolysereaktionen beider Substanzen, so sind die Verhältnisse verschieden. Die Additionsprodukte der Hydrolyse sind tautomeriefähig und können daher zusätzliche Reaktionen eingehen. Auch hier ist im Fall der Cumalinsäure im ersten Folgeschritt eine Decarboxylierung zu erwarten, bei der zugleich eine Protonenaufnahme in einer inneren nukleophilen Substitution stattfinden kann. Die Aufnahme des Protons kann allerdings auch erst im Anschluß an die Decarboxylierung bei der Ringöffnung erfolgen. Hinweise auf ein unterschiedliches Reaktionsverhalten gegenüber dem α-Pyron, bei dessen Hydrolyse im ersten Folgeschritt eine Tautomerisierungsreaktion angenommen wird, ergeben sich aus leichten Unterschieden der Spektren der zweiten Intermediate. Hingegen gleichen sich die Spektren der Endprodukte und weisen so auf das gleiche Endprodukt hin.

6.1.3 Reaktionsmechanismen

Damit kann der Reaktionsverlauf der alkalischen Hydrolyse bzw. Solvolyse aufgeklärt werden. Zieht man alle bekannten Tatsachen sowie die aus den experimentellen Ergebnissen gemachten Schlußfolgerungen in Betracht, erhält man im einzelnen folgende wahrscheinliche Reaktionsmechanismen :

6.1.3.1 Alkalische Hydrolyse von α-Pyron

Bei der alkalischen Hydrolyse von α-Pyron findet im ersten Reaktionsschritt die Addition einer Hydroxylgruppe an den Ring statt. Im Anschluß an einen weiteren Schritt[1] wird schließlich das unter den alkalischen Reaktionsbedingungen stabile Endprodukt der Reaktion - der offenkettige Glutaconaldehyd - gebildet :

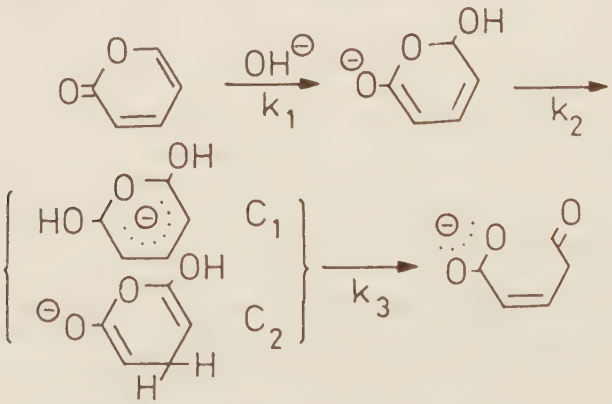


Abb. 32 : Alkalische Hydrolyse von α-Pyron

[1] Die hier formulierte zweite Zwischenstufe (C_1) weist ein theoretisch antiaromatisches 8π-Elektronensystem auf, sofern ein planares Molekül vorliegt. Wir danken daher Herrn Prof. Dr. Braun für den Vorschlag einer weiteren denkbaren Struktur (C_2). Aufgrund fehlender spektroskopischer Vergleichsmöglichkeiten kann keine eindeutige Zuordnung einer Struktur für dieses Intermediat getroffen werden.

6.1.3.2 Alkalische Solvolyse von α-Pyron

Unter den Bedingungen einer alkalischen Solvolyse verläuft die Reaktion anders. Auch hier entsteht das primäre Reaktionsprodukt aus der Addition eines Nukleophils - hier eines Alkoholats - an den Pyronring. Allerdings sind weder das Additionsprodukt noch der als Endprodukt der Reaktion auftretende Enolether des Glutaconaldehyds tautomeriefähig. Daher beobachtet man nur zwei Reaktionsschritte :

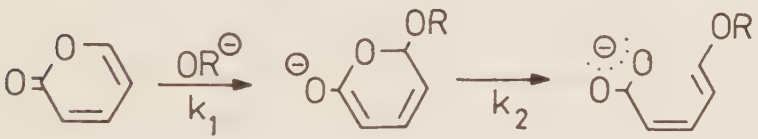


Abb. 33 : Alkalische Solvolyse von α-Pyron

6.1.3.3 Alkalische Hydrolyse von Cumalinsäure

Die Hydrolyse der Cumalinsäure entspricht im wesentlichen der Hydrolyse des α-Pyrons. Beide Reaktionen unterscheiden sich im Vorhandensein der Carboxylgruppe der Cumalinsäure, die im ersten Folgeschritt abgespalten wird. Der eigentlichen Hydrolysereaktion ist allerdings noch eine schnelle Protonenabstraktion des Säureprotons mit der Geschwindigkeitskonstanten k_0 vorgelagert. Hier sind - wie schon in Kap. 6.1.2 diskutiert - zwei verschiedene Reaktionswege denkbar. Da die numerische Matrixranganalyse der Reaktion einen Rang von drei ergibt, ist es allerdings nicht möglich, daß beide Reaktionswege gleichzeitig existieren. Aufgrund der unterschiedlichen Spektren der zweiten Intermediate (s.a. Fußnote 1, S. 136) der Hydrolysereaktionen von α-Pyron und Cumalinsäure ist der Reaktionsweg 2 wahrscheinlicher.

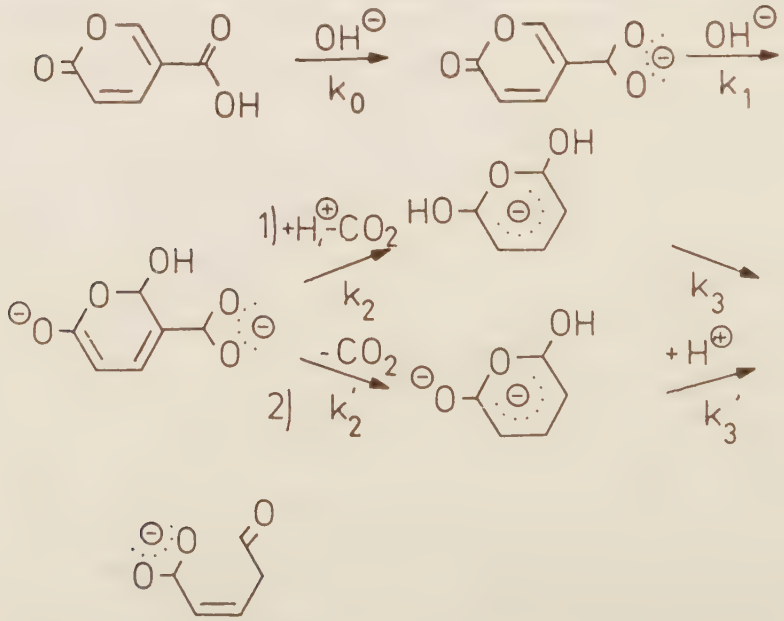


Abb. 34 : Alkalische Hydrolyse von Cumalinsäure

6.1.3.4 Alkalische Solvolyse von Cumalinsäure

Analog dazu ist das Verhältnis der alkalischen Solvolyse von Cumalinsäure bzw. α-Pyron. Hier erscheint die Abspaltung der Carboxylfunktion der Cumalinsäure als zusätzlicher Schritt, da beide Additionsprodukte nicht zu Tautomeriereaktionen befähigt sind. Ebenso findet vor der eigentlichen Solvolysereaktion eine schnelle Abspaltung des Säureprotons mit der Geschwindigkeitskonstanten k_0 statt :

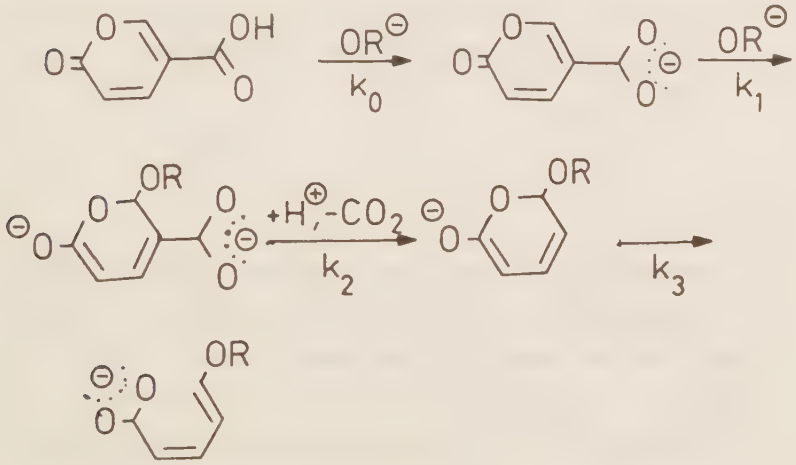


Abb. 35 : Alkalische Solvolyse von Cumalinsäure

In diesem Fall gleichen sich die Spektren des zweiten Intermediats der Methanolyse von Cumalinsäure und die des Intermediats der Methanolyse von α-Pyron so sehr, daß hier kein alternativer Reaktionsmechanismus diskutiert werden muß.

6.2 Sterisch gehinderte α-Pyrone

Eine Sonderstellung nehmen die sterisch gehinderten α-Pyrone ein. Wenn hier die 6-Stellung durch einen Substituenten blockiert ist, findet eine Hydrolyse bzw. Solvolyse analog zu den entsprechenden Reaktionen der einfachen Lactone statt. Beispiele dafür sind in den Reaktionen der hier untersuchten Isodehydracetsäure sowie in der Hydrolyse der Cumarine [227], die als in 6-Stellung aromatisch substituierte α-Pyrone aufgefaßt werden können, zu finden. In beiden Fällen werden einheitliche Hydrolysereaktionen festgestellt.

6.2.1 Lösungsmitteleinflüsse

Eine Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion wurde nicht untersucht. Qualitativ läßt sich feststellen, daß der Reaktionsweg nicht von der Wahl des Lösungsmittelgemisches beeinflußt wird. Sowohl in reinen Alkalilösungen als auch in Mischungen aus Alkalien und Alkoholen bzw. dipolar- aprotischen Solventien wird derselbe Ablauf einer einheitlichen Reaktion beobachtet. Es sind nur Unterschiede hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeiten festzustellen, die auf das unterschiedliche Solvatationsvermögen der Lösungsmittelgemische zurückgeführt werden können.

6.2.2 Mechanismus der alkalischen Hydrolyse von Isodehydracetsäure

Im Fall der hier untersuchten Hydrolyse der Isodehydracetsäure ist analog zur Hydrolyse der Cumalinsäure der eigentlichen Ringspaltung eine Abstraktion des Säureprotons mit der Geschwindigkeitskonstanten k_0 vorgelagert. Die Ringspaltung läuft dann als einheitliche bimolekulare Reaktion ab :

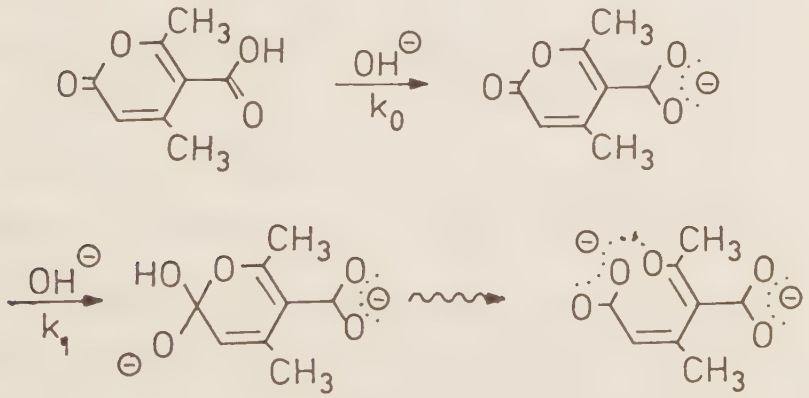


Abb. 36 : Alkalische Hydrolyse von Isodehydracetsäure

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden kinetische Untersuchungen zur alkalischen Solvolyse der α-Pyrone vorgestellt, wobei neben der Abhängigkeit des Reaktionsablaufes von der Wahl des verwendeten Lösungsmittels Einflüsse von Ringsubstituenten an zwei Beispielen berücksichtigt worden sind. Neben der Berechnung der klassischen kinetischen Größen - Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Reaktion - wird hier erstmals auf numerischem Weg eine Bestimmung der Intermediatspektren (s. Kap. 2.6.3 bzw. Abb. 37 - 57) durchgeführt.

Für den experimentellen Teil wird ein kommerzielles Diodenarray-Spektrometer eingesetzt, das über seinen Steuercomputer mit einem zweiten Computer zur Auswertung verbunden ist.

Auf der Basis der formalen Kinetik wird ein integriertes Auswertungsprogramm entwickelt, das im Anschluß an einen Datentransfer alle für eine kinetische Auswertung von Dunkelreaktionen relevanten Methoden zur Verfügung stellt.

Neben den bekannten geschlossenen Auswertungsverfahren werden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten Optimierungsmethoden eingesetzt, die zum einen gleichzeitig den Extinktions-Zeit-Verlauf beliebig vieler Wellenlängen berücksichtigen und damit aussagekräftigere Werte liefern und zum andern Informationen über spektrale Eigenschaften der Intermediate zugänglich machen.

Mit der Kenntnis der geschlossenen Lösung der entsprechenden Differentialgleichungssysteme werden erstmals im Anschluß an die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten die Spektren der Intermediate einer Folgereaktion berechnet. Man erhält so Aufschluß über die Struktur der Reaktionsteilnehmer und kann weiterreichende

Aussagen über den Reaktionsablauf machen, ohne zusätzliche Messungen heranziehen oder in das System eingreifen zu müssen.

Es ist so beim Einsatz moderner Methoden möglich, die Solvolysereaktionen der α-Pyrone hinsichtlich der Anzahl der Reaktionsschritte sowie eines wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus aufzuklären. Zur Konzentrationsbestimmung der als Nukleophil eingesetzten Hydroxide bzw. Alkoholate werden ebenfalls spektroskopische Methoden herangezogen.

Die Ergebnisse der Arbeit haben gezeigt, daß der Reaktionsweg infolge der besonderen Struktur der Pyrone als Lactone bzw. Heterocyclen entscheidend vom Vorhandensein bzw. Fehlen von Substituenten in 6-Stellung beeinflußt wird.

Ist die 6-Stellung durch einen Substituenten blockiert, so beobachtet man eine einheitliche Hydrolysereaktion, die dem Verhalten gewöhnlicher Lactone entspricht.

Bei in 6-Stellung unsubstituierten Pyronen tritt dagegen ein Solvolysemechanismus ein, den man auf den heterocyclischen Character dieser Verbindungsklasse zurückführen kann. Unterschiede hinsichtlich der Anzahl und Art der Folgeschritte resultieren aus der Art des verwendeten Nukleophils bzw. eventuell im Ring (außer in 6-Stellung) vorhandener Substituenten.

Analog zu Reaktionen aromatischer Kerne wirken elektronenziehende Substituenten beschleunigend auf die Addition des Nukleophils ein.

Hydrolyse- und Solvolysereaktionen unterscheiden sich im Ablauf dadurch, daß das Additionsprodukt im Fall der Hydrolyse die Möglichkeit zur Tautomerie besitzt. Diese Tautomeriereaktion gibt dann Anlaß zu einem weiteren Reaktionsschritt, es sei denn, sie läuft konzertiert mit der Abspaltung eines Ringsubstituenten ab.

8 Anhang

8.1 Verfahren zur Lösung der kinetischen Differentialgleichungssysteme

Jeder Reaktionsmechanismus kann auf der Grundlage der formalen Kinetik durch das entsprechende Differentialgleichungssystem beschrieben werden, das einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den jeweiligen Konzentrationsänderungen und den aktuellen Konzentrationen der Einzelkomponenten herstellt. Bei den hier einzig interessierenden Dunkelreaktionen handelt es sich um Systeme linearer, gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung, für die in der Literatur ein allgemeines Verfahren angegeben ist.

Zur Lösung des Differentialgleichungssystems

$$\mathbf{y'} = \mathbf{A}\,\mathbf{y} \qquad (71)$$

wird als erstes eine Koordinatentransformation

$$\mathbf{y} = \mathbf{B}\,\mathbf{z} \qquad (72)$$

durchgeführt.

Die Bestimmung der Eigenwerte der Matrix **A** liefert dabei das fundamentale Lösungssystem des ursprünglichen Differentialgleichungssystems, während sich die **B**-Matrix aus den Eigenvektoren aufbaut.

Aus der so zugänglichen allgemeinen Lösung erhält man die gesuchten Konzentrations-Zeit-Gleichungen des Reaktionsschemas durch die Berücksichtigung bestimmter Randbedingungen.

8.2 Zusammenstellung der im Programm verwendeten Reaktionssysteme

Berücksichtigt werden können zwei einheitliche Reaktionen :

1) eine Reaktion erster Ordnung

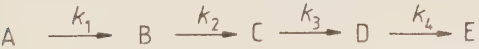
2) sowie eine Reaktion zweiter Ordnung

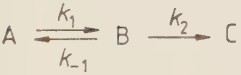
mit beliebigen, aber unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen.

Des weiteren sind eine Reihe von Folgereaktionen mit unterschiedlicher Anzahl von Folgeschritten bzw. Gleichgewichten implementiert worden :

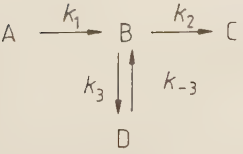
3)

4)

5) 

6) 

7)

8) 

9) $A \xrightarrow{k_1} B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C \xrightarrow{k_3} D$

Anhand dieser Auswahl können eine Reihe von möglichen Mechanismen durchgespielt werden. Die Ergebnisse der Optimierungsrechnung werden jedesmal graphisch auf dem Bildschirm dargestellt und geben so Aufschluß über die Richtigkeit des postulierten Mechanismus.

8.3 Tabellen der Meßergebnisse[1]

8.3.1 Reaktionen von α-Pyron

8.3.1.1 Hydrolyse von α-Pyron

Mechanismus : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$

T = 311.8 K

$c_{0\,B}$	0.002919	0.005824	0.009231	0.01474	
k_1	0.0002890	0.0005048	0.0007894	0.0011060	0.06953
k_2	0.0009883	0.0006167	0.0004254	0.0006985	0.0006822
k_3	0.0000896	0.0001016	0.0001148	0.0001254	0.0001078

T = 316.5 K

$c_{0\,B}$	0.003793	0.007569	0.01200	0.02046	
k_1	0.0003126	0.0006500	0.0010360	0.0017830	0.08812
k_2	0.0007427	0.0007515	0.0006773	0.0009170	0.0007721
k_3	0.0001514	0.0001596	0.0001832	0.0001779	0.0001680

[1]In den folgenden Tabellen sind die Konzentrationen in mol l^{-1}, die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sowie k_2 und k_3 in s^{-1}, k_1 in l mol^{-1} s^{-1}, E_A und $\Delta H^{\ddagger}$ in kJ mol^{-1} und $\Delta S^{\ddagger}$ in J K^{-1} mol^{-1} angegeben. A hat dieselbe Einheit wie der entsprechende k-Wert (s. Gl. 64 und Gl. 65, Kap. 4.2.9 bzgl. der Bedeutung der einzelnen Größen). In den Spalten 2 bis 5 stehen die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung, während in Spalte 6 die durch Ausgleichsrechnung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten mit der tatsächlichen Reaktionsordnung eingetragen sind (s.a. Kap. 4.2.9 und Kap. 5).

T = 321.2 K

$c_{O\,H}$	0.004879	0.009734	0.01543	0.02082	
k_1	0.0004388	0.0009058	0.0016780	0.0022820	0.1180
k_2	0.0010100	0.0011240	0.0011330	0.0010870	0.001096
k_3	0.0002322	0.0002494	0.0002876	0.0002559	0.0002563

T = 326.0 K

$c_{O\,H}$	0.006139	0.01105	0.01750	0.02625	
k_1	0.0005076	0.0012960	0.0019470	0.0030900	0.1253
k_2	0.0011470	0.0013120	0.0013760	0.0011010	0.0012340
k_3	0.0003164	0.0003594	0.0003629	0.0003059	0.0003362

T = 330.5 K

$c_{O\,H}$	0.007636	0.01225	0.01920	0.03695	
k_1	0.0006521	0.0014470	0.0023730	0.0046910	0.1357
k_2	0.0018000	0.0020190	0.0021270	0.0021030	0.0020120
k_3	0.0005167	0.0005086	0.0005488	0.0004605	0.0005087

Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius :

	k_1	k_2	k_3
E_A	31.0	47.9	69.4
A	11700	65500	466000000
$\Delta H^{\ddagger}$	28.6	45.4	66.9
$\Delta S^{\ddagger}$	- 175	- 161	- 106

8.3.1.2 Solvolyse von α-Pyron in Methanol-Puffer-Gemischen

Mechanismus : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

T = 307.0 K

c_{DMe}	0.0003094	0.0007772	0.001232	0.002458	
k_1	0.0000971	0.0001658	0.0002797	0.0004344	0.1583
k_2	0.0000400	0.0000403	0.0000377	0.0000402	0.0000396

T = 311.8 K

c_{DMe}	0.0003892	0.0009775	0.001549	0.003091	
k_1	0.0001524	0.0002566	0.0004376	0.0007243	0.2148
k_2	0.0000578	0.0000558	0.0000589	0.0000588	0.0000578

T = 316.5 K

c_{DMe}	0.0004737	0.001190	0.001886	0.003763	
k_1	0.0002628	0.0004345	0.0007419	0.0011660	0.2782
k_2	0.0000880	0.0000890	0.0000868	0.0000793	0.0000858

T = 321.5 K

c_{DMe}	0.0005760	0.001447	0.002293	0.004576	
k_1	0.0004411	0.0006780	0.0011820	0.0017570	0.3347
k_2	0.0001208	0.0001219	0.0001170	0.0001276	0.0001218

T = 326.0 K

$c_{0\,Me}$	0.0006788	0.001705	0.002702	0.005392	
k_1	0.0006438	0.0010840	0.0017710	0.0026670	0.4310
k_2	0.0001771	0.0001736	0.0001678	0.0001828	0.0001753

Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius :

	k_1	k_2
E_A	42.7	64.9
A	3000000	4350000
$\Delta H^{\ddagger}$	40.2	62.4
$\Delta S^{\ddagger}$	- 130	- 126

8.3.2 Reaktionen von Cumalinsäure

8.3.2.1 Hydrolyse von Cumalinsäure

Mechanismus : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$

T = 297.8 K

c_{OH}	0.001199	0.002393	0.003792	0.007425	
k_1	0.0003321	0.0005181	0.0009408	0.0019640	0.2694
k_2	0.0001186	0.0001279	0.0001696	0.0001784	0.0001486
k_3	0.0000226	0.0000190	0.0000201	0.0000219	0.0000209

T = 302.5 K

c_{OH}	0.001648	0.003289	0.005212	0.008895	
k_1	0.0004903	0.0008233	0.0012680	0.0025540	0.2879
k_2	0.0001934	0.0002035	0.0002432	0.0002383	0.0002196
k_3	0.0000286	0.0000286	0.0000258	0.0000292	0.0000281

T = 307.0 K

c_{OH}	0.002213	0.004415	0.006997	0.01190	
k_1	0.0006568	0.0012740	0.0020930	0.0044660	0.3974
k_2	0.0002601	0.0002902	0.0003578	0.0003523	0.0003082
k_3	0.0000411	0.0000385	0.0000357	0.0000381	0.0000386

T = 311.8 K

$c_{O\,II}$	0.002919	0.005824	0.009231	0.01474	
k_1	0.0008897	0.0020190	0.0028930	0.0061800	0.4416
k_2	0.0003829	0.0004575	0.0004757	0.0004460	0.0004405
k_3	0.0000568	0.0000613	0.0000535	0.0000527	0.0000561

T = 316.5 K

$c_{O\,II}$	0.003793	0.007569	0.01200	0.02046	
k_1	0.0013420	0.0027820	0.0045210	0.0092000	0.4743
k_2	0.0005331	0.0006164	0.0007607	0.0007740	0.0006716
k_3	0.0000921	0.0000893	0.0000929	0.0000887	0.0000907

Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius :

	k_1	k_2	k_3
E_A	26.2	62.3	60.8
A	10300	12400000	916000
$\Delta H^{\ddagger}$	23.7	59.8	58.3
$\Delta S^{\ddagger}$	- 176	- 118	- 139

8.3.2.2 Solvolyse von Cumalinsäure in Methanol-Puffer-Gemischen

Mechanismus : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$

T = 293.0 K

c_{OMe}	0.002726	0.005521	0.01014	0.02415	
k_1	0.0001653	0.0002770	0.0004540	0.0008245	0.03018
k_2	0.0000580	0.0000513	0.0000641	0.0000603	0.0000584
k_3	0.0000166	0.0000163	0.0000147	0.0000173	0.0000162

T = 297.8 K

c_{OMe}	0.003695	0.006638	0.01150	0.02625	
k_1	0.0002933	0.0003795	0.0006330	0.0011870	0.04011
k_2	0.0000864	0.0000895	0.0000860	0.0000716	0.0000824
k_3	0.0000348	0.0000338	0.0000342	0.0000339	0.0000342

T = 302.5 K

c_{OMe}	0.004834	0.007861	0.01287	0.02805	
k_1	0.0003751	0.0005546	0.0007860	0.0015150	0.04854
k_2	0.0001120	0.0001161	0.0001127	0.0000988	0.0001100
k_3	0.0000501	0.0000504	0.0000511	0.0000474	0.0000499

T = 307.0 K

$c_{0\,Me}$	0.006173	0.01007	0.01655	0.03605	
k_1	0.0004265	0.0007293	0.0011410	0.0022370	0.05959
k_2	0.0001636	0.0001592	0.0001546	0.0001481	0.0001564
k_3	0.0000835	0.0000884	0.0000896	0.0000867	0.0000870

T = 311.8 K

$c_{0\,Me}$	0.007765	0.01195	0.01887	0.03984	
k_1	0.0005432	0.0010860	0.0016020	0.0030700	0.07588
k_2	0.0002932	0.0002564	0.0002358	0.0002056	0.0002477
k_3	0.0001369	0.0001415	0.0001431	0.0001451	0.0001416

Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius :

	k_1	k_2	k_3
E_A	36.4	57.2	85.6
A	93400	888000	3170000000
$\triangle H^{\ddagger}$	33.9	54.7	83.1
$\triangle S^{\ddagger}$	- 158	- 139	- 52.3

8.3.2.3 Solvolyse von Cumalinsäure in Ethanol-Puffer-Gemischen

Mechanismus : $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$

T = 311.8 K

$c_{0\,Et}$	0.0001248	0.0001978	0.0003134	0.0004967	
k_1	0.0002166	0.0003809	0.0005973	0.0010090	2.113
k_2	0.0002341	0.0001766	0.0001818	0.0002168	0.0001917
k_3	0.0000349	0.0000288	0.0000263	0.0000280	0.0000277

T = 316.5 K

$c_{0\,Et}$	0.0001425	0.0002259	0.0003580	0.0005674	
k_1	0.0003491	0.0004538	0.0008196	0.0013790	2.499
k_2	0.0004455	0.0002740	0.0002948	0.0002812	0.0002833
k_3	0.0000297	0.0000300	0.0000279	0.0000293	0.0000293

T = 321.2 K

$c_{0\,Et}$	0.0001616	0.0002561	0.0004059	0.0006433	
k_1	0.0004074	0.0006316	0.0011570	0.0019100	3.175
k_2	0.0003373	0.0003921	0.0004109	0.0004644	0.0004012
k_3	0.0000311	0.0000364	0.0000385	0.0000375	0.0000359

T = 326.0 K

c_{AH}	0.0001789	0.0002836	0.0004495	0.0007123	
k_1	0.0005406	0.0008792	0.0016920	0.0025480	3.841
k_2	0.0005735	0.0006586	0.0005959	0.0005540	0.0005955
k_3	0.0000481	0.0000472	0.0000496	0.0000501	0.0000488

T = 330.5 K

c_{AH}	0.0001964	0.0003113	0.0004934	0.0007820	
k_1	0.0007061	0.0012700	0.0022050	0.0033590	4.538
k_2	0.0008929	0.0009195	0.0007012	0.0008018	0.0008714
k_3	0.0000586	0.0000614	0.0000593	0.0000648	0.0000610

Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius :

	k_1	k_2	k_3
E_A	35.8	68.9	38.0
A	2070000	65200000	59.5
$\triangle H^{\ddagger}$	33.3	66.4	35.5
$\triangle S^{\ddagger}$	- 132	- 104	- 219

8.3.3 Solvolyse von Isodehydracetsäure in Ethanol-Puffer-Gemischen

Mechanismus : $A \xrightarrow{k_1} B$

T = 311.8 K

$c_{0\,B}$	0.04149	0.08298	0.1245	0.1660	
k_1	0.0000689	0.0001480	0.0002113	0.0003031	0.001845

T = 316.5 K

$c_{0\,B}$	0.04252	0.08504	0.1276	0.1701	
k_1	0.0000934	0.0002072	0.0003127	0.0004324	0.002639

T = 321.2 K

$c_{0\,B}$	0.04341	0.08681	0.1302	0.1736	
k_1	0.0001307	0.0002886	0.0004344	0.0006209	0.003725

T = 326.0 K

$c_{0\,B}$	0.04420	0.08840	0.1326	0.1768	
k_1	0.0002008	0.0004305	0.0006664	0.0009270	0.005463

T = 330.5 K

$c_{0\,B}$	0.04488	0.08976	0.1346	0.1795	
k_1	0.0002567	0.0005895	0.0008917	0.0012230	0.007134

Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius :

	k_1
E_A	62.8
A	60100000
$\triangle H^{\ddagger}$	60.3
$\triangle S^{\ddagger}$	- 104

8.4 UV-Spektren der Reaktionskomponenten

8.4.1 Hydrolyse von α-Pyron

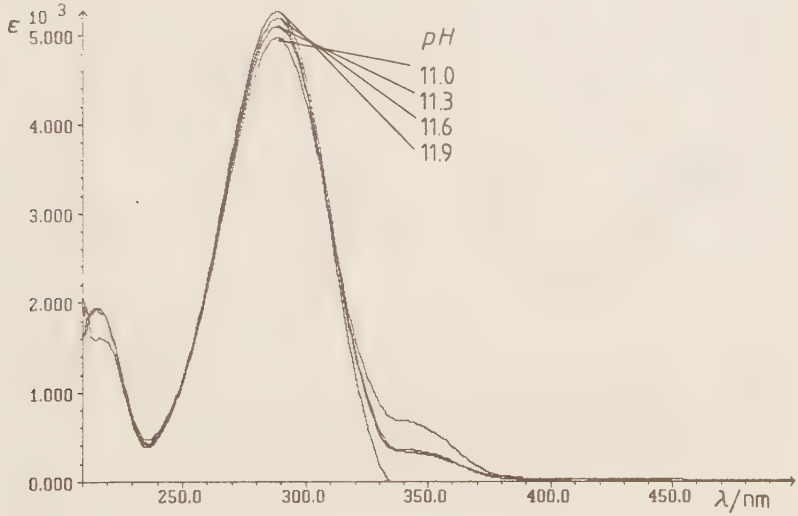


Abb. 37 : pH-Abhängigkeit der ersten Reaktionskomponente der alkalischen Hydrolyse von α-Pyron

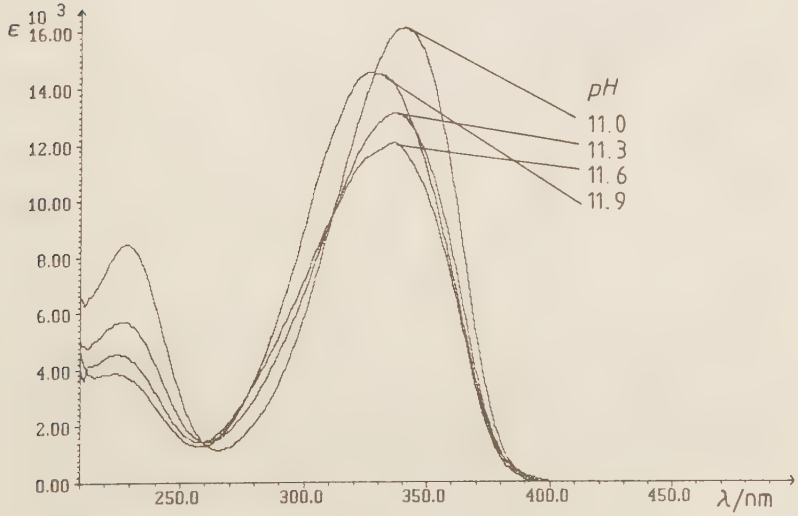


Abb. 38 : pH-Abhängigkeit der zweiten Reaktionskomponente der alkalischen Hydrolyse von α-Pyron

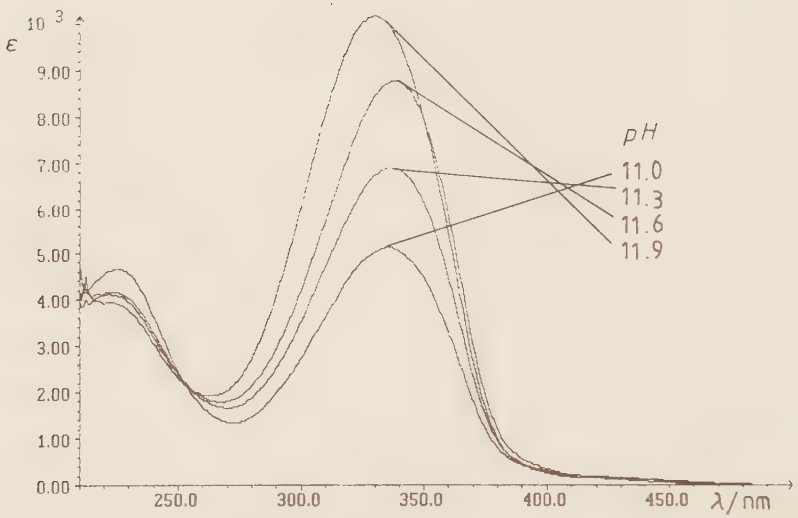


Abb. 39 : pH-Abhängigkeit der dritten Reaktionskomponente der alkalischen Hydrolyse von α-Pyron

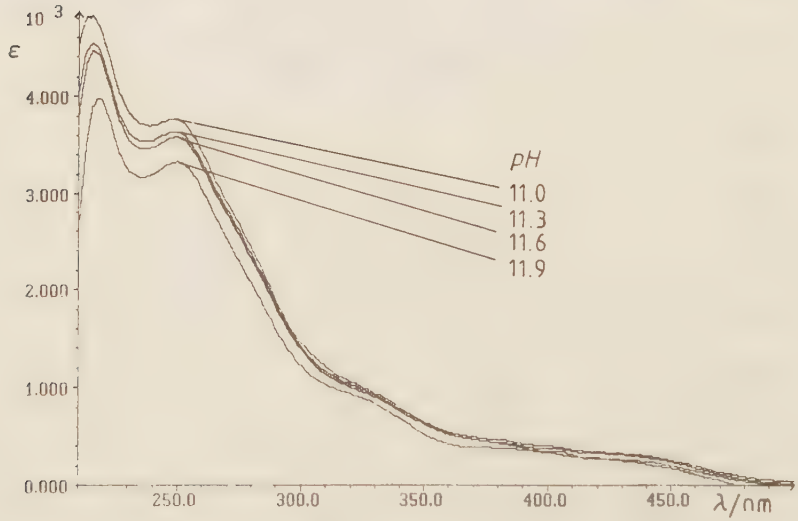


Abb. 40 : pH-Abhängigkeit der vierten Reaktionskomponente der alkalischen Hydrolyse von α-Pyron

8.4.2 Methanolyse von α-Pyron

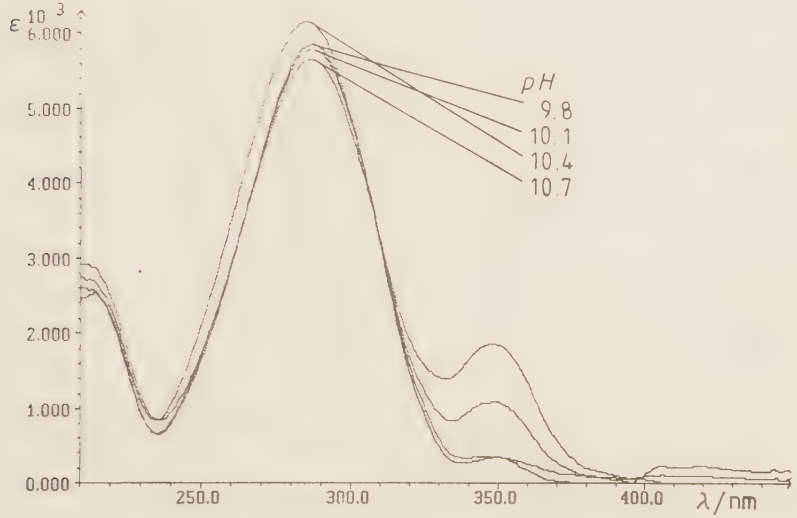


Abb. 41 : pH-Abhängigkeit der ersten Reaktionskomponente der alkalischen Methanolyse von α-Pyron

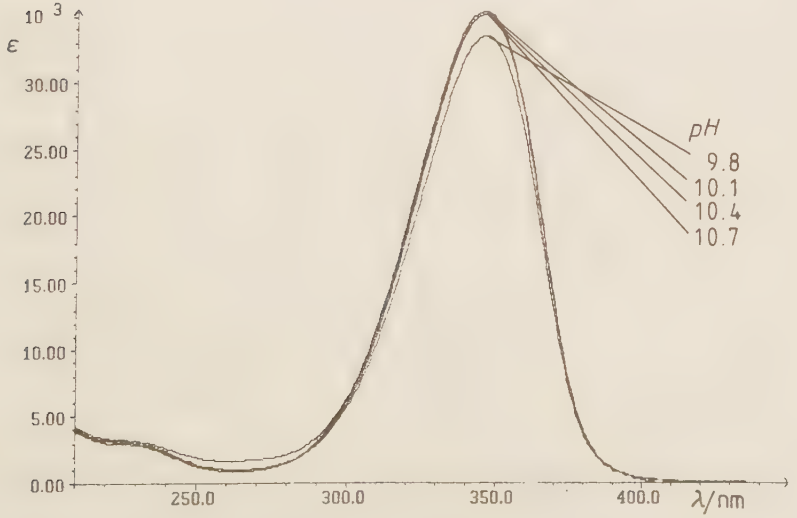


Abb. 42 : pH-Abhängigkeit der zweiten Reaktionskomponente der alkalischen Methanolyse von α-Pyron

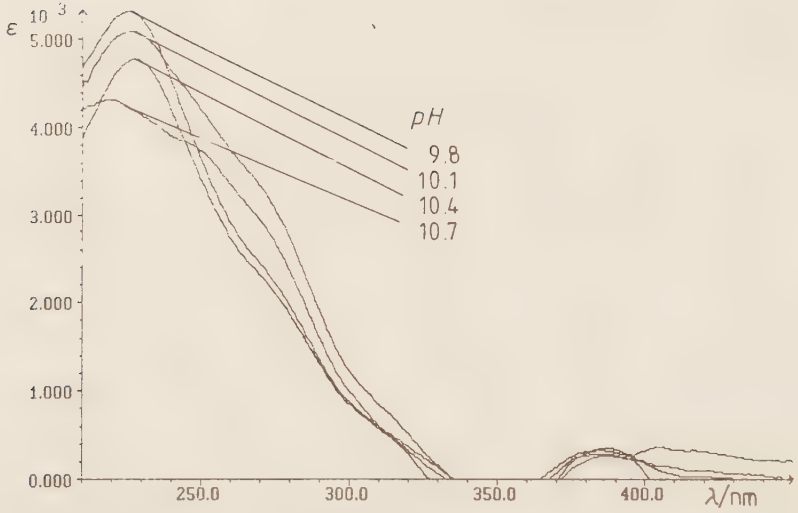


Abb. 43 : pH-Abhängigkeit der dritten Reaktionskomponente der alkalischen Methanolyse von α-Pyron

8.4.3 Hydrolyse von Cumalinsäure

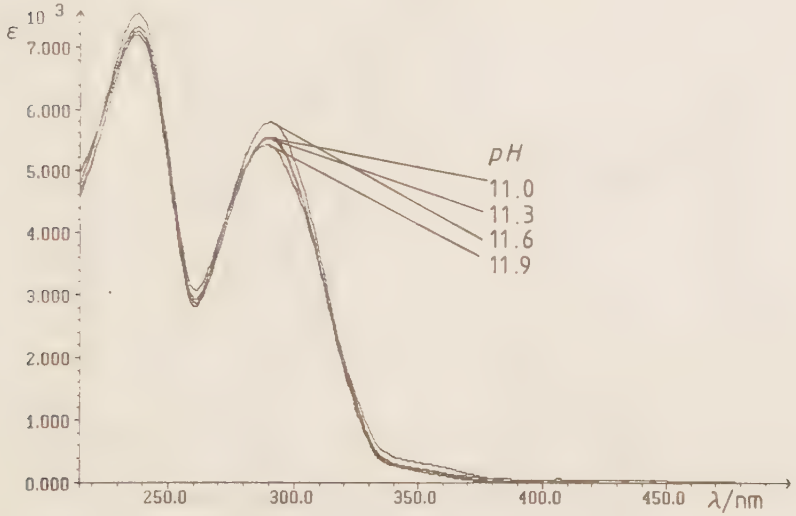


Abb. 44 : pH-Abhängigkeit der ersten Reaktionskomponente der alkalischen Hydrolyse von Cumalinsäure

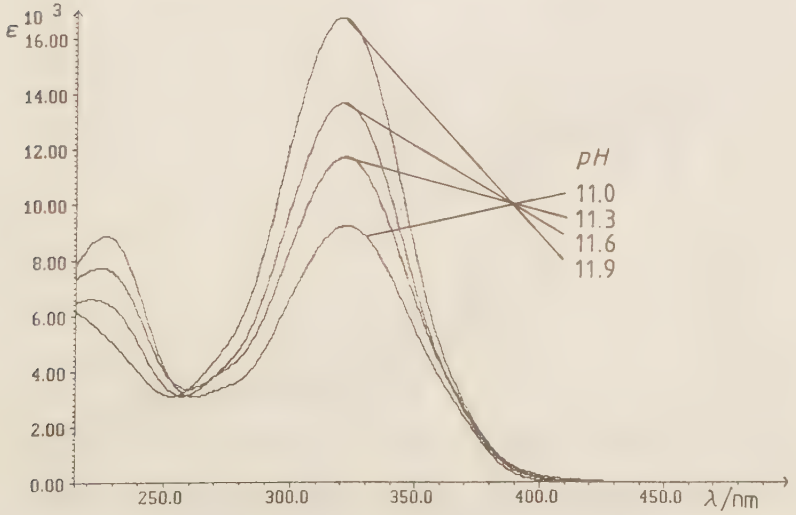


Abb. 45 : pH-Abhängigkeit der zweiten Reaktionskomponente der alkalischen Hydrolyse von Cumalinsäure

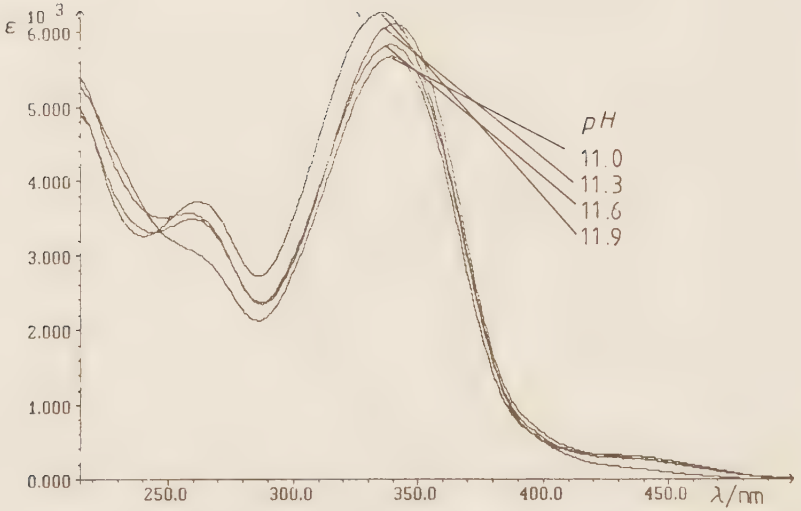


Abb. 46 : pH-Abhängigkeit der dritten Reaktionskomponente der alkalischen Hydrolyse von Cumalinsäure

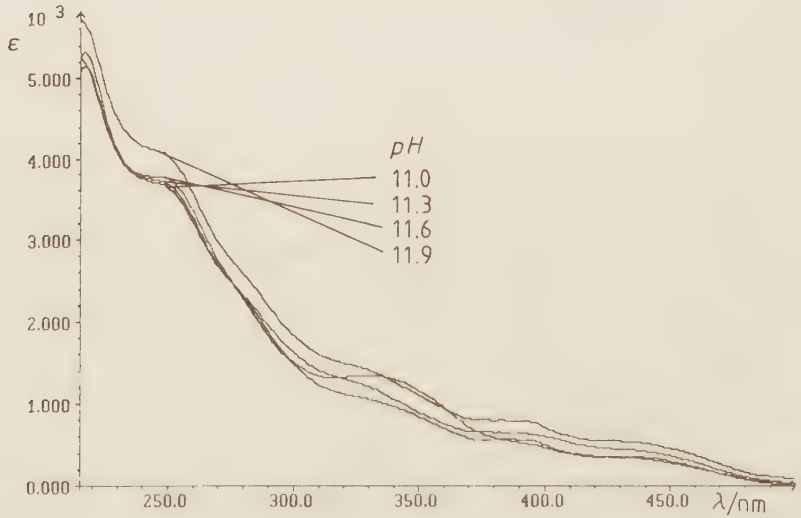


Abb. 47 : pH-Abhängigkeit der vierten Reaktionskomponente der alkalischen Hydrolyse von Cumalinsäure

8.4.4 Methanolyse von Cumalinsäure

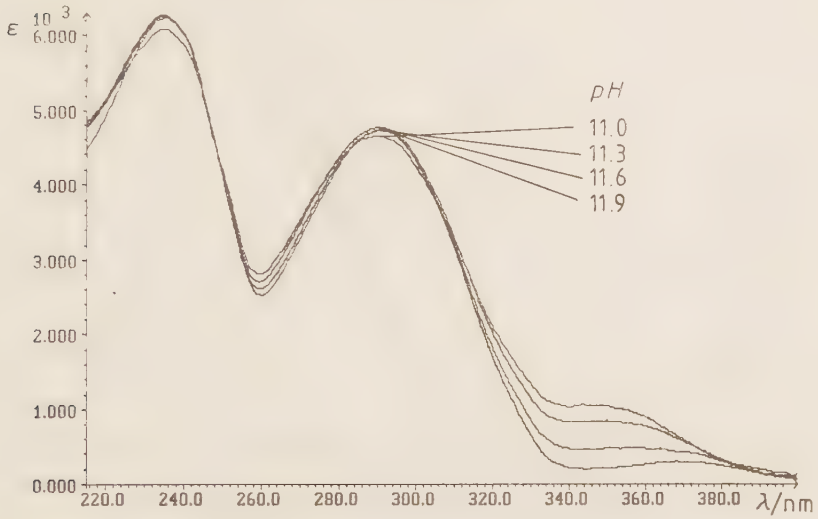


Abb. 48 : pH-Abhängigkeit der ersten Reaktionskomponente der alkalischen Methanolyse von Cumalinsäure

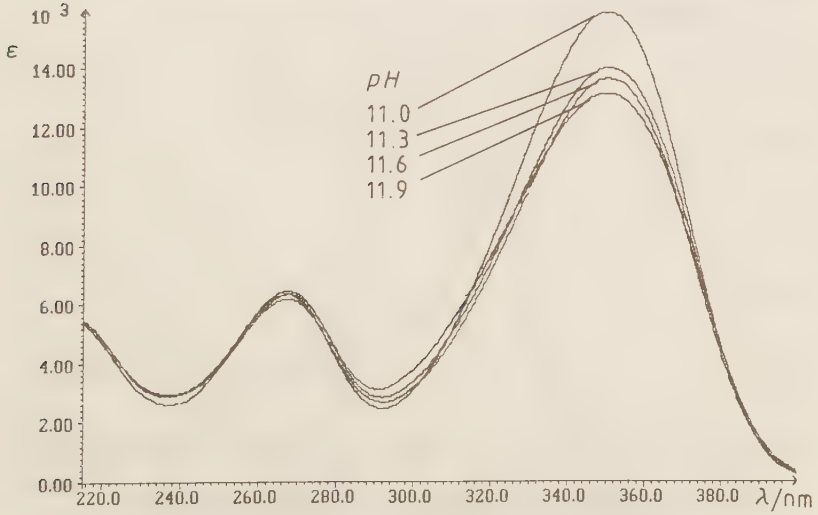


Abb. 49 : pH-Abhängigkeit der zweiten Reaktionskomponente der alkalischen Methanolyse von Cumalinsäure

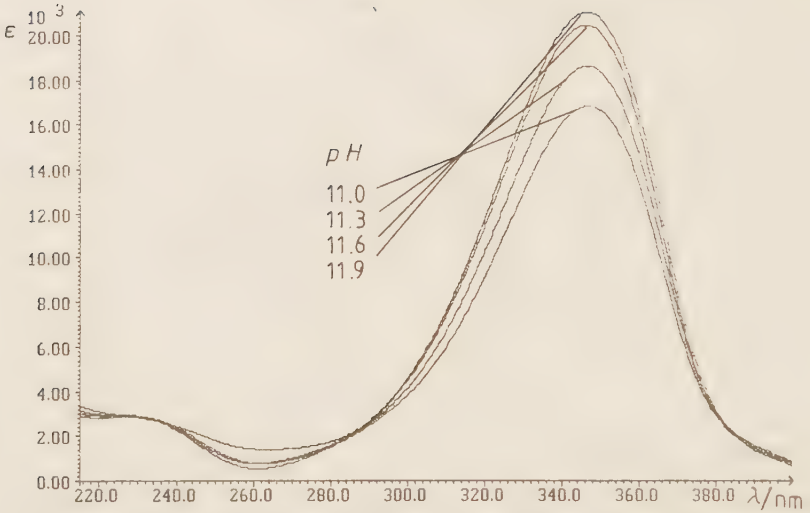


Abb. 50 : pH-Abhängigkeit der dritten Reaktionskomponente der alkalischen Methanolyse von Cumalinsäure

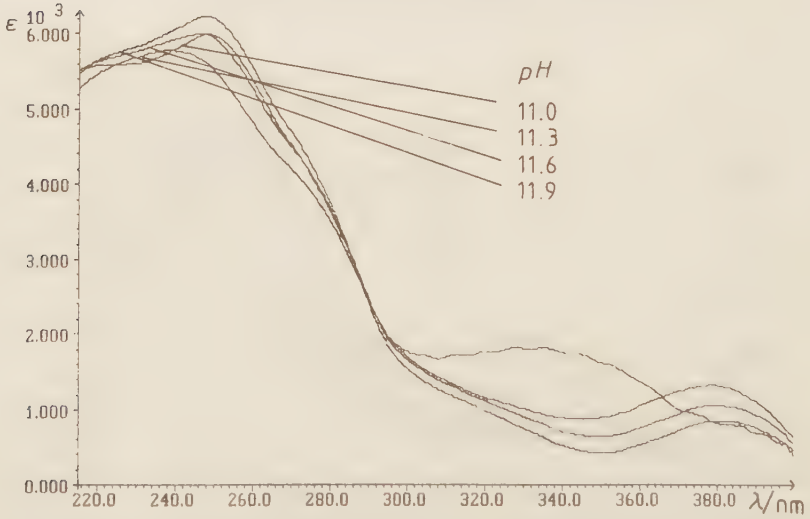


Abb. 51 : pH-Abhängigkeit der vierten Reaktionskomponente der alkalischen Methanolyse von Cumalinsäure

8.4.5 Ethanolyse von Cumalinsäure

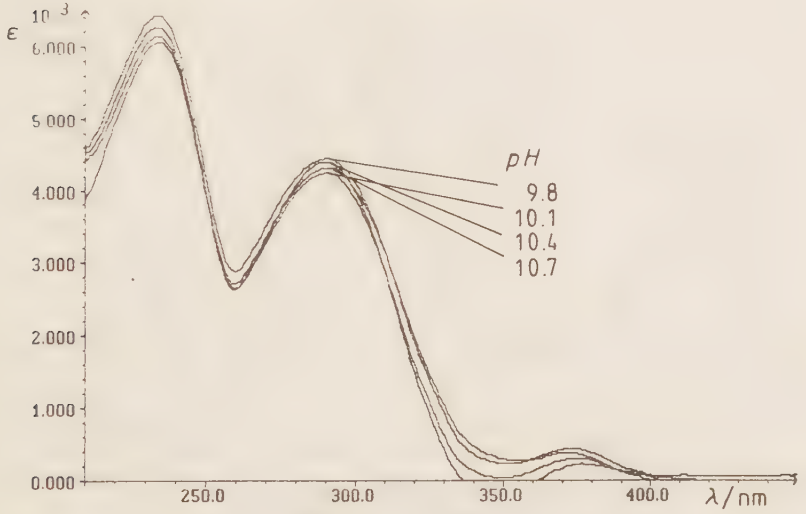


Abb. 52 : pH-Abhängigkeit der ersten Reaktionskomponente der alkalischen Ethanolyse von Cumalinsäure

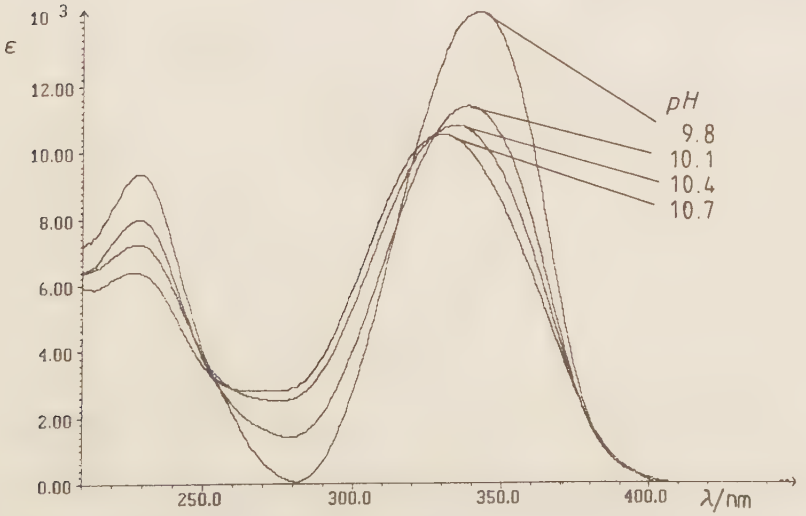


Abb. 53 : pH-Abhängigkeit der zweiten Reaktionskomponente der alkalischen Ethanolyse von Cumalinsäure

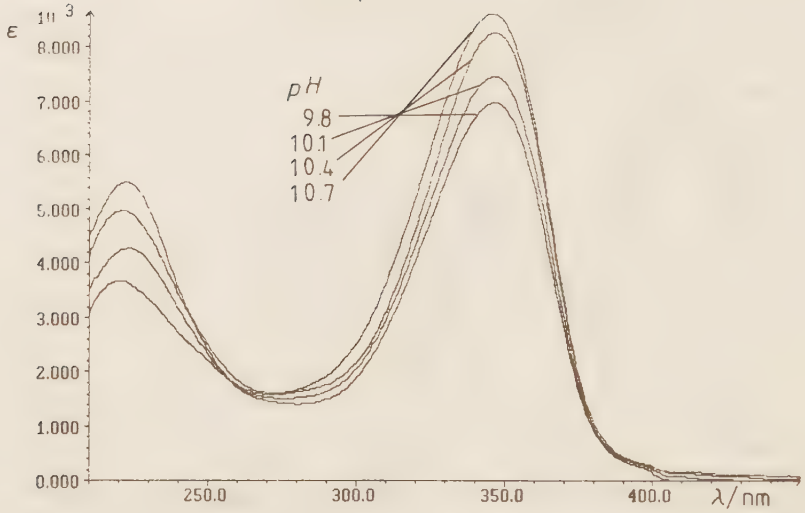


Abb. 54 : pH-Abhängigkeit der dritten Reaktionskomponente der alkalischen Ethanolyse von Cumalinsäure

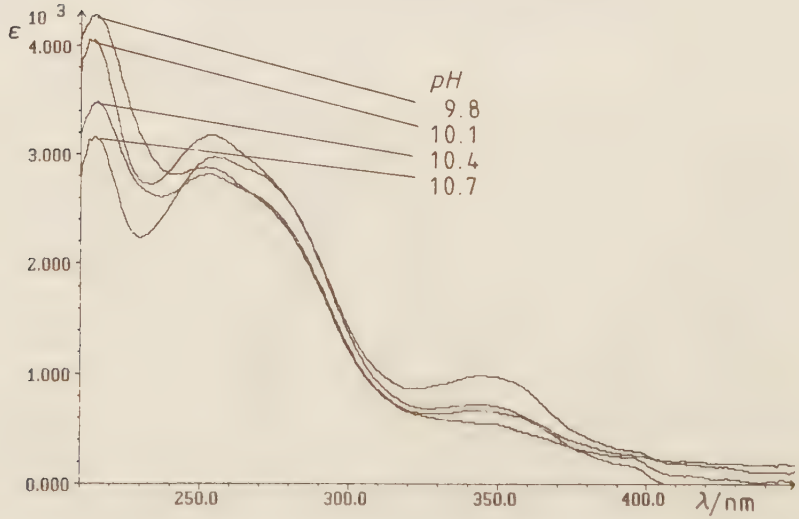


Abb. 55 : pH-Abhängigkeit der vierten Reaktionskomponente der alkalischen Ethanolyse von Cumalinsäure

8.4.6 Hydrolyse von Isodehydracetsäure

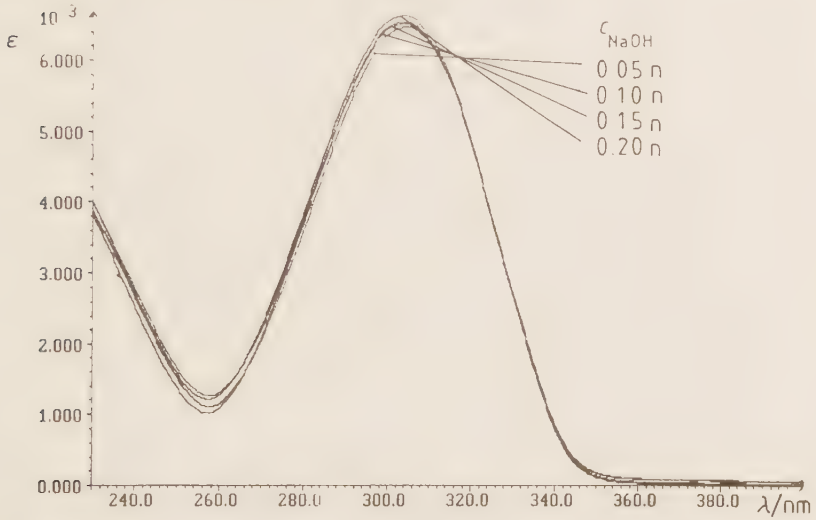


Abb. 56 : pH-Abhängigkeit der ersten Reaktionskomponente der alkalischen Hydrolyse von Isodehydracetsäure

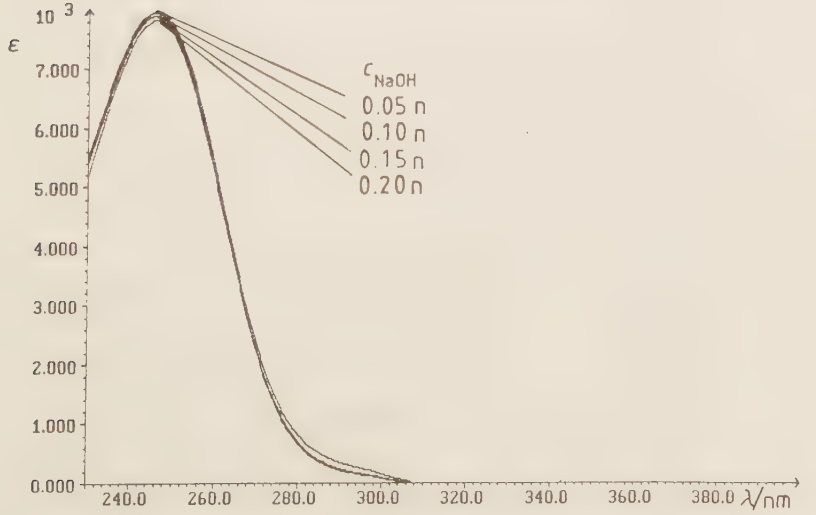


Abb. 57 : pH-Abhängigkeit der zweiten Reaktionskomponente der alkalischen Hydrolyse von Isodehydracetsäure

8.5 Verzeichnis der Abbildungen

Abb.		Seite
1	Synthese von Isodehydracetsäure	3
2	Synthese von Cumalinsäure	4
3	Synthese von α-Pyron	4
4	Aromatische Grenzstrukturen der α-Pyrone	6
5	Flußdiagramm des Ablaufs der kinetischen Analyse	44
6	Blockbild des kinetischen Arbeitsplatzes	71
7	Datenfluß bei der kinetischen Auswertung	74
	Abb. 8 - 11 : Hydrolyse von α-Pyron	
8	3D-Plot des Reaktionsspektrums	95
9	Darstellung des Reaktionsspektrums	96
10	ED-Diagramm	97
11	EDQDQ-Diagramm	97
	Abb. 12 - 15 : Methanolyse von α-Pyron	
12	3D-Plot des Reaktionsspektrums	100
13	Darstellung des Reaktionsspektrums	101
14	ED-Diagramm	102
15	EDQ-Diagramm	102
	Abb. 16 - 19 : Hydrolyse von Cumalinsäure	
16	3D-Plot des Reaktionsspektrums	107
17	Darstellung des Reaktionsspektrums	108
18	ED-Diagramm	109
19	EDQDQ-Diagramm	109

Abb.		Seite
	Abb. 20 - 23 : Methanolyse von Cumalinsäure	
20	3D-Plot des Reaktionsspektrums	112
21	Darstellung des Reaktionsspektrums	113
22	ED-Diagramm	114
23	EDQDQ-Diagramm	114
	Abb. 24 - 27 : Ethanolyse von Cumalinsäure	
24	3D-Plot des Reaktionsspektrums	117
25	Darstellung des Reaktionsspektrums	118
26	ED-Diagramm	119
27	EDQDQ-Diagramm	119
	Abb. 28 - 29 : Hydrolyse von Isodehydracetsäure	
28	Darstellung des Reaktionsspektrums	123
29	ED-Diagramm	124
30	Delokalisation einer negativen Ladung	127
31	Tautomeriegleichgewicht eines Hydroxi-α-Pyrons	131
32	Alkalische Hydrolyse von α-Pyron	136
33	Alkalische Solvolyse von α-Pyron	137
34	Alkalische Hydrolyse von Cumalinsäure	138
35	Alkalische Solvolyse von Cumalinsäure	139
36	Alkalische Hydrolyse von Isodehydracetsäure	141

Abb.		Seite
	Abb. 37 - 40 : Hydrolyse von α-Pyron	
37	pH-Abhängigkeit der ersten Reaktionskomponente	159
38	pH-Abhängigkeit der zweiten Reaktionskomponente	159
39	pH-Abhängigkeit der dritten Reaktionskomponente	160
40	pH-Abhängigkeit der vierten Reaktionskomponente	160
	Abb. 41 - 43 : Methanolyse von α-Pyron	
41	pH-Abhängigkeit der ersten Reaktionskomponente	161
42	pH-Abhängigkeit der zweiten Reaktionskomponente	161
43	pH-Abhängigkeit der dritten Reaktionskomponente	162
	Abb. 44 - 47 : Hydrolyse von Cumalinsäure	
44	pH-Abhängigkeit der ersten Reaktionskomponente	163
45	pH-Abhängigkeit der zweiten Reaktionskomponente	163
46	pH-Abhängigkeit der dritten Reaktionskomponente	164
47	pH-Abhängigkeit der vierten Reaktionskomponente	164
	Abb. 48 - 51 : Methanolyse von Cumalinsäure	
48	pH-Abhängigkeit der ersten Reaktionskomponente	165
49	pH-Abhängigkeit der zweiten Reaktionskomponente	165
50	pH-Abhängigkeit der dritten Reaktionskomponente	166
51	pH-Abhängigkeit der vierten Reaktionskomponente	166

Abb.		Seite
	Abb. 52 - 55 : Ethanolyse von Cumalinsäure	
52	pH-Abhängigkeit der ersten Reaktionskomponente	167
53	pH-Abhängigkeit der zweiten Reaktionskomponente	167
54	pH-Abhängigkeit der dritten Reaktionskomponente	168
55	pH-Abhängigkeit der vierten Reaktionskomponente	168
	Abb. 56 - 57 : Hydrolyse von Isodehydracetsäure	
56	pH-Abhängigkeit der ersten Reaktionskomponente	169
57	pH-Abhängigkeit der zweiten Reaktionskomponente	169

8.6 Literaturverzeichnis

1 R. Kaufmann
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1985)

2 H. Beyer
Lehrbuch der organischen Chemie
S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1978

3 A.R. Katritzky, J.W. Lagowsky
Chemie der Heterocyclen
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968

4 H. Lettau
Chemie der Heterozyklen
VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980

5 A.I. Meyers
in E.C. Taylor, A. Weissberger
Heterocycles in Organic Synthesis
Wiley, London 1974

6 A. Pelter
in D.H. Hey, K. Schofield
MTP International Review of Science
Organic Chemistry Ser. I, Vol. 4
Heterocyclic Compounds
Butterworth, London 1973

7 D.W. Young
Heterocyclic Chemistry
Longman, London 1975

8 N.P. Shusherina et al.
Usp. Khim. **36** (3), 437 (1967)
Russ. Chem. Rev. **36** (3), 175 (1967)

9 C. Salemink
Rec. Trav. Chim. **78**, 364 (1959)

10 R.F.J. Withers
Proc. Symp. **1965** (Pub. 1966), 359

11 R. Livingstone
in S. Coffey
Rodd's Chemistry of Carbon Compounds
Vol. IV E : Heterocyclic Compounds
Elsevier, Amsterdam-London 1977

12 J. Fried
in R. Elderfield
Heterocyclic Compounds Vol. 1
Wiley, London 1950

13 A. Hantzsch
Ann. **222**, 1 (1883)

14 H. v.Pechmann
Ber. **17**, 936 (1884)

15 H. v.Pechmann
Ann. **264**, 261 (1891)

16 F. Feist
Ann. **345**, 60 (1906)

17 G. Ciamician, P. Silber
Ber. **27**, 841 (1894)

18 M. Guthzeit, O. Dressel
Ber. **22**, 1413 (1889)

19 E.C. Baly, J.N. Collie, H.E. Watson
J. Chem. Soc. **95**, 144 (1909)

20 S. Ruhemann
J. Chem. Soc. **97**, 457 (1910)

21 J. Fried, R. Elderfield
J. Org. Chem. **6**, 566 (1941)

22 T. Campbell
J. Am. Chem. Soc. **73**, 4190 (1951)

23 G. Soliman, I. El-Sayed El-Kholy
J. Chem. Soc. **1955**, 2911

24 I. El-Sayed El-Kholy, F.K. Rafla, G. Soliman
J. Chem. Soc. **1955**, 2588

25 J.P. Guthrie, C.L. McIntosh, P. de Mayo
Can. J. Chem. **48** (2), 237 (1970)

26 H. Jahaveripour, D.C. Neckers
J. Org. Chem. **42** (11), 1844 (1977)

27 D.A. Brent, J.D. Hribar, D.C. DeJongh
J. Org. Chem. **35** (1), 135 (1970)

28 L.F. Cavalieri
Chem. Rev. **41**, 525 (1947)

29 R.C. Elderfield
Heterocyclic Compounds
Wiley, London 1950

30 R.H. Wiley, N.R. Smith
J. Am. Chem. Soc. **73**, 3531 (1951)

31 R.H. Wiley et al.
J. Am. Chem. Soc. **75**, 3715 (1953)

32 N.R. Smith, R.H. Wiley
Org. Synth. Coll. Vol. IV, 548 (1963)

33 R.H. Wiley, N.R. Smith
Org. Synth. **31**, 23 (1951)

34 H.E. Zimmermann, G.L. Grunewald, R.M. Paufler
Org. Synth. **46**, 101 (1966)

35 P. Garratt, P. Vollhardt
Aromatizität
Thieme Verlag, Stuttgart 1973

36 G. Vogel
Chem. Ind. (London) **1962**, 1829

37 G. Vogel
J. Chem. Soc. **30** (1), 203 (1965)

38 G. Vogel
Chem. Ind. (London) **1964** (47), 1954

39 N. Bland, J.F. Thorpe
J. Chem. Soc. **101**, 856 (1912)

40 R.H. Wiley, A.N. Moyer
J. Am. Chem. Soc. **76**, 5706 (1954)

41 H. Mauser
Formale Kinetik
Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974

42 H. Mauser
Z. Naturforsch. **23b**, 1021 (1968)

43 H. Mauser
Z. Naturforsch. **23b**, 1025 (1968)

44 H. Mauser, U. Hezel
Z. Naturforsch. **26b**, 203 (1971)

45 H. Mauser, V. Starrock, H.-J. Niemann
Z. Naturforsch. **27b**, 1354 (1972)

46 H. Mauser, G.Gauglitz
Ber. **106**, 1985 (1973)

47 G. Gauglitz
GIT Fachz. Lab. **25** (7), 537 (1981)

48 G. Gauglitz
GIT Fachz. Lab. **26** (3), 205 (1982)

49 G. Gauglitz
GIT Fachz. Lab. **26** (6), 597 (1982)

50 G. Gauglitz
GIT Fachz. Lab. **29** (3), 186 (1985)

51 G. Gauglitz
Fres. Z. Anal. Chem. **319**, 364 (1984)

52 H.G. Zachmann
Mathematik für Chemiker
Verlag Chemie, Weinheim-New York 1977

53 K. Ebert, H. Ederer
Computeranwendungen in der Chemie
Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach-Basel 1985

54 R. Huisgen
Ausführungen kinetischer Versuche
in Houben-Weyl
Methoden der Organischen Chemie
Phys. Methoden, Tl. 1, Bd. III, 1
Thieme Verlag, Stuttgart 1955

55 R. Kerber, H. Glamann
Chemische Kinetik (Mikrokinetik)
in Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie
Verlag Chemie, Weinheim 1972

56 K. Schwetlick
Kinetische Methoden
zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen
VEB Verlag der Wissenschaften 1974

57 H.-H. Perkampus
UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo 1986

58 R.E. Dessy, W.G. Nunn, C.A. Titus, W.R. Reynolds
J. Chr. Sci. **14**, 195 (1976)

59 M.J. Milano et. al.
J. Chr. **149**, 599 (1978)

60 S.A. George, A. Maute
Chromatographia **15** (7), 419 (1982)

61 A.F. Fell, H.P. Scott, R. Gill, A.C. Moffat
Chromatographia **16**, 69 (1982)

62 S.A. Borman
Anal. Chem. **55** (8), 836 (1983)

63 A.F. Fell, H.P. Scott, R. Gill, A.C. Moffat
J. Chr. **273**, 3 (1983)

64 A.F. Fell, B.J. Clark, H.P. Scott
J. Chr. **297**, 203 (1984)

65 T. Takeuchi, D. Ishii
J. Chr. **288**, 451 (1984)

66 G. Gauglitz, T. Klink, W. Schmid
Fres. Z. Anal. Chem. **318**, 296 (1984)

67 G. Gauglitz, T. Klink, W. Schmid
Fres. Z. Anal. Chem. **318**, 298 (1984)

68 B. Ursin
Dissertation, Universität Düsseldorf 1984

69 A.A. Frost, R.G. Pearson
Kinetik und Mechanismen
homogener chemischer Reaktionen
Verlag Chemie, Weinheim 1973

70 E.S. Swinbourne
Analysis of Kinetic Data
Nelson, London 1971
Auswertung und Analyse kinetischer Messungen
Verlag Chemie, Weinheim 1975

71 J.C. Sternberg, H.S. Stillo, R.H. Schwandemann
Anal. Chem. **32** (1), 84 (1960)

72 S. Ainsworth
J. Phys. Chem. **65**, 1968 (1961)

73 S. Ainsworth
J. Phys. Chem. **67**, 1613 (1963)

74 R.M. Wallace, S.M. Katz
J. Phys. Chem. **68** (12), 3890 (1964)

75 D. Katakis
Anal. Chem. **37** (7), 876 (1965)

76 Z.Z. Hugus, A.A. El-Awady
J. Phys. Chem. **75** (19), 2954 (1971)

77 J.T. Bruhner, H.F. Shurwell
J. Phys. Chem. **77** (2), 256 (1973)

78 D.J. Leggett
Anal. Chem. **49** (2), 276 (1977)

79 D. Herrmann
Numerische Mathematik
Vieweg, Braunschweig-Wiesbaden 1985

80 H.L. Schläfer, O. Kling
Angew. Chem. **68** (21), 667 (1956)

81 J. Polster
Z. Phys. Chem. NF **97** (3/4), 8 (1975)

82 G.M. Barrow
Physikalische Chemie
Bohmann - Vieweg, Heidelberg-Wien-Braunschweig 1977

83 F.J. Kezdy, J. Jaz, A. Bruylants
Bull. Soc. Chim. Belges **67**, 687 (1958)

84 P.C. Mangelsdorf
J. Appl. Phys. **30**, 443 (1959)

85 E.S. Swinbourne
J. Chem. Soc. **1960**, 2371

86 E.A. Guggenheim
Philos. Mag. **2** (7), 538 (1926)

87 A.R. Miller
Pascal-Programme
Mathematik, Statistik, Informatik
Sybex-Verlag, Düsseldorf 1982

88 W.E. Roseveare
J. Am. Chem. Soc. **53**, 1651 (1931)

89 J.M. Sturtevant
J. Am. Chem. Soc. **59**, 699 (1937)

90 J. Polster
Dissertation, Universität Tübingen 1974

91 H. Mauser, J. Polster
Z. Phys. Chem. NF **91**, 108 (1974)

92 C.G. Swain
J. Am. Chem. Soc. **66**, 1696 (1944)

93 S. Widequist
Acta Chem. Scand. **4**, 1216 (1950)

94 S. Widequist
Acta Chem. Scand. **16**, 1119 (1962)

95 R.S. Roy
Talanta **16**, 109 (1969)

96 G. Lachmann, H. Lachmann, H. Mauser
Z. Phys. Chem. NF **110**, 237 (1978)

97 G. Lachmann, H. Lachmann, H. Mauser
Z. Phys. Chem. NF **120** (1), 9 (1980)

98 G. Lachmann, H. Lachmann, H. Mauser
Z. Phys. Chem. NF **120** (1), 19 (1980)

99 D.A. Derauleau, D. Dubler
Anal. Biochem. **114**, 411 (1981)

100 N.W. Alcock, D.J. Benton, P. Moore
Trans. Farad. Soc. **66**, 2210 (1970)

101 S.W. Provencher
Biophys. J. **16**, 27 (1976)

102 S.W. Provencher
J. Chem. Phys. **64**, 2272 (1976)

103 A. Savitzky, M.J.E. Golay
Anal. Chem. **36** (8),1627 (1964)

104 J. Steinier, Y. Termonia, J. Deltour
Anal. Chem. **44** (11), 1906 (1972)

105 C.G. Enke, T.A. Nieman
Anal. Chem. **48** (8), 705A (1976)

106 H.H. Madden
Anal. Chem. **50** (9), 1383 (1978)

107 U. Hoffmann, H. Hofmann
Einführung in die Optimierung
Verlag Chemie, Weinheim 1971

108 S.N. Deming, S.L. Morgan
Anal. Chem. **45** (3), 278A (1973)

109 S.L. Morgan, S.N. Deming
Anal. Chem. **46** (9), 1170 (1974)

110 G.L. Ritter, S.R. Lowry, C.L. Wilkins, T.L. Isenhour
Anal. Chem. **47** (12), 1951 (1975)

111 M.W. Routh, P.A. Swartz, M.B. Denton
Anal. Chem. **49** (9), 1422 (1977)

112 V.J. Shiner, D.A. Nollen, K. Humski
J. Org. Chem. **44** (13), 2108 (1979)

113 P.B. Ryan, R.L. Barr, H.D. Todd
Anal. Chem. **52** (9), 1460 (1980)

114 J.A. Nelder, R. Mead
Comput. J. **7**, 308 (1965)

115 H.H. Rosenbrock
Comput. J. **3**, 175 (1960)

116 M.J.D. Powell
Comput. J. **5**, 147 (1962)

117 R. Fletcher, M.J.D. Powell
Comput. J. **6**, 163 (1963)

118 M.J.D. Powell
Comput. J. **7**, 155 (1965)

119 L. Meites, T. Meites
Talanta **19**, 1131 (1972)

120 H. Engelhardt
Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977

121 V. Meyer
Praxis der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
Diesterweg-Salle-Sauerländer, Frankfurt-Berlin-München 1984

122 I.S. Herschberg
Fres. Z. Anal. Chem. **205**, 180 (1964)

123 J.A. Blackburn
Anal. Chem. **37** (8), 1000 (1965)

124 B. Klabuhn, M. Kuck, H. Goetz
Fres. Z. Anal. Chem. **265** (1), 12 (1973)

125 J. Sustek
Anal. Chem. **46** (12), 1676 (1974)

126 A. Junker, G. Bergmann
Fres. Z. Anal. Chem. **272**, 267 (1974)

127 A. Junker, G. Bergmann
Fres. Z. Anal. Chem. **278**, 191 (1976)

128 B. Chance
in G.G. Hannes
Techniques of Chemistry Series
Vol. VI, Chap. 2
Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions
Wiley, New York 1974

129 D.N. Hague
Fast Reactions
Wiley, London 1971

130 H. Harbridge, F.J.W. Roughton
Proc. Roy. Soc. **A 104**, 376 (1923)

131 F.J.W. Roughton, G.A. Millikan
Proc. Roy. Soc. **A 155**, 258 (1936)

132 G.A. Millikan
Proc. Roy. Soc. **A 155**, 277 (1936)

133 B. Chance
Rev. Sci. Instr. **22**, 619 (1951)

134 Q.H. Gibson
Disc. Farad. Soc. **17**, 137 (1954)

135 E.F. Caldin
Fast Reactions in Solution
Blackwell, Oxford 1964

136 F.J.W. Roughton, B. Chance
in S.L. Fries, E.S. Lewis, A. Weissberger
Techniques of Organic Chemistry
Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions
Interscience, New York 1963

137 D.W Lübbers, R. Wodick
Appl.Optics **8**, 1055 (1969)

138 R.E. Santini, M.J. Milano, H.L. Pardue
Anal. Chem. **45**, 915A (1973)

139 M.R. Hollaway, H.A. Whik
Biochem. J. **149**, 221 (1975)

140 N. Papadakis, R.B. Coolen, J.L. Dye
Anal. Chem. **47**, 1644 (1975)

141 Y. Talmi
Multichannel Image Detectors
Amer. Chem. Soc., Washington 1979

142 M. Eigen
Disc. Farad. Soc. **17**, 194 (1954)

143 M. Eigen
Z. Elektrochem. **64**, 115 (1960)

144 M. Eigen, L. de Maeyer
in S.L. Fries, E.S. Lewis, A. Weissberger
Techniques of Organic Chemistry
Vol. VIII
Interscience, New York 1963

145 G. Czerlinski, M. Eigen
Z. Elektrochem. **63**, 652 (1959)

146 G. Czerlinski, H. Diebler, M. Eigen
Z. Phys. Chem. NF **19**, 246 (1959)

147 H. Strehlow, M. Becker
Z. Elektrochem. **63**, 457 (1959)

148 E.F. Greene, J.P. Toennies
Chemische Reaktionen in Stoßwellen
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1959

149 R. Schall
Z. angew. Physik **2**, 252 (1950)

150 H.G. David, S.D. Hamann
Trans. Farad. Soc. **55**, 72 (1954)

151 R.G.W. Norrish, G. Porter
Disc. Farad. Soc. **17**, 40 (1954)

152 G. Porter
Z. Elektrochem. **64**, 59 (1960)

153 G. Porter
in S.L. Fries, E.S. Lewis, A. Weissberger
Techniques of Organic Chemistry
Interscience, New York 1963

154 G. Wedler
Lehrbuch der Physikalischen Chemie
Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach-Basel 1982

155 A. Koivisto
Acta Chem. Scand. **8**, 1218 (1954)

156 A. Koivisto
Acta Chem. Scand. **8**, 1223 (1954)

157 A. Koivisto
Acta chem. Scand. **8**, 1229 (1954)

158 J. Koskikallio
Acta Chem. Scand. **13**, 665 (1959)

159 J. Koskikallio
Acta chem. Scand. **13**, 671 (1959)

160 J. Koskikallio
Suomen Kemistilehti **32B** (3), 41 (1959)

161 E. Tommila
Ann. Acad. Sci. Fennicae **47A**, 1 (1952)

162 Organikum
VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977

163 H.-H. Perkampus, H. Köhler
Z. Elektrochem. **61** (7), 836 (1957)

164 H.-H. Perkampus, H. Köhler
Z. Elektrochem. **61** (7), 841 (1957)

165 T.H. Lowry, K. Richardson
Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie
Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach-Basel 1980

166 I. Fleming
Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen
Verlag Chemie, Weinheim-New York 1979

167 W. Reeve, C.M. Erikson, P.F. Aluotto
Can. J. Chem. **57** (20), 2747 (1979)

168 W.C. Woodland, R.B. Carlin, J.C. Warner
J. Am. Chem. Soc. **75**, 5840 (1953)

169 C.H. Hamann, W. Vielstich
Elektrochemie I
Verlag Chemie, Weinheim 1975

170 Y.K. Agrawal
Talanta **26** (7), 599 (1979)

171 K. Schwabe, C. Queck
Feingerätetechnik **28** (5), 212 (1979)

172 L.J. Henderson, M. Tannenbaum
Blut, seine Pathologie und Physiologie
Steinkopf-Verlag, Dresden 1932

173 D.H. Rosenblatt
J. Phys. Chem. **58**, 40 (1954)

174 H.-H. Perkampus, T. Rössel
Z. Elektrochem. **60** (9,10), 1102 (1956)

175 H.-H. Perkampus, T. Rössel
Z. Elektrochem. **62** (1), 94 (1958)

176 E.J. King
Acid-Base Equilibria
Pergamon Press, London 1965

177 D.L. Rabenstein, M.S. Greenburg, C.A. Erans
Biochemistry **16**, 977 (1977)

178 E.F.G. Herington, W. Kynaston
Trans. Farad. Soc. **53**, 138 (1957)

179 H.M. Papée, W.J. Canady, T.W. Zawidzki, K.J. Laidler
Trans. Farad. Soc. **55**, 1734 (1959)

180 D.T.Y. Chen, K.J. Laidler
Trans. Farad. Soc. **58**, 480 (1962)

181 C.H. Rochester
Trans. Farad. Soc. **62**, 335 (1966)

182 G. Chuchani, A. Frohlich
J. Chem. Soc. B **1971** (7), 1417

183 G.H. Parsons, C.H. Rochester
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **71** (5), 1069 (1975)

184 J.L. Kurz, M.A. Stein
J. Phys. Chem. **80** (2), 154 (1976)

185 R.C. Weast (Ed.)
CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd Edition
CRC Press, Boca Raton 1981

186 J. Koskikallio
Suomen Kemistilehti **30B** (9), 155 (1957)

187 C.H. Rochester
J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972** (1), 5

188 J. Koskikallio
Suomen Kemistilehti **30B** (6), 111 (1957)

189 J. Koskikallio
Suomen Kemistilehti **30B** (3), 43 (1957)

190 H.A. Smith, C.H. Reichardt
J. Am. Chem. Soc. **63**, 605 (1941)

191 E.F. Caldin, G. Long
J. Chem. Soc. **1954**, 3737

192 J. Hine, M.J. Hine
J. Am. Chem. Soc. **74**, 5266 (1952)

193 S.A. Dolin, H.A. Kruegle, G.J. Penzias
Appl. Optics **6** (2), 267 (1967)

194 G.C. Pimentel
Appl. Optics **7** (11), 2155 (1968)

195 H.J. Babrow, R.H. Tourin
Appl. Optics **7** (11), 2171 (1968)

196 M.S. Denton et al.
Anal. Chem. **48** (1), 20 (1976)

197 K. Ogan, A. Essig, K.W. Beach, S.R. Caplan
Rev. Sci. Instr. **48** (2), 142 (1977)

198 H. Günzler, H. Böck
IR-Spektroskopie
Verlag Chemie, Weinheim 1983

199 J.R. Birch, T.J. Parker
in K.J. Button
Infrared and millimeter waves
Academic Press, New York 1979

200 J.W. Cooley, J.W. Tukey
Math. Comp. **19**, 297 (1965)

201 B. Schrader
Infrarot- und Ramanspektroskopie
in Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie
Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach-Basel 1980

202 P. Luc, S. Gerstenkorn
Appl. Optics **17**, 1327 (1978)

203 P. Connes, G. Michel
Appl. Optics **14**, 2067 (1975)

204 N.J. Burton, C.L. Mok, T.J. Parker
Optics Comm. **45** (6), 367 (1985)

205 J. Koszewski, J. Jasny, Z.R. Grabowski
Appl. Optics **7** (11), 2178 (1968)

206 A. Bylina et al.
J. Chr. **83**, 357 (1973)

207 M.J. Milano, H.L. Pardue
Anal. Chem. **47** (1), 25 (1975)

208 J.A. deHaseth, W.S. Woodward, T.L. Isenhour
Anal. Chem. **48** (11), 1513 (1976)

209 A. McDowell, H.L. Pardue
Anal. Chem. **48** (12), 1815 (1976)

210 Y. Talmi
Anal. Chem. **47**, 658A (1975)

211 G. Horlick
Appl. Spectr. **30** (2), 113 (1976)

212 Y. Talmi, R.W. Simpson
Appl. Optics **19** (9), 1401 (1980)

213 D.T. Rossi, H.L. Pardue
Anal. Chim. Acta **155**, 103 (1983)

214 J. Cahill, M. Retzik
Am. Lab. (Fairfield, Conn.) **16** (11), 47 (1984)

215 K. Horn, G. Naundorf, W. Böhme
Angewandte UV-Spektroskopie **13** (1985), Perkin-Elmer Überlingen

216 P. Sykes
Reaktionsaufklärung
Verlag Chemie, Weinheim 1973

217 G. Gläser
3D-Programmierung mit BASIC
B.G. Teubner Verlag, Stuttgart 1986

218 S. Arrhenius
Z. Phys. Chem. **4**, 226 (1889)

219 G.M. Barrow
J. Chem. Educ. **60**, 648 (1983)

220 R.G. Bates, V.E. Bower
Anal. Chem. **28**, 1322 (1955)

221 A. Mangini, R. Passerini
Gazz. Chim. Ital. **87**, 243 (1957)

222 R. Zahradnik, C. Párkányi, J. Koutecky
Coll. Czech. Chem. Commun. **27**, 1242 (1962)

223 H. Nakazumi, T. Uegama, T. Kitaguchi, T. Kitao
Phosphorus Sulfur **1983** (16), 59

224 W.N. Haworth, E.L. Hirst, J.K.N. Jones
J. Chem. Soc. **1938**, 710

225 S. Senoh, S. Imamoto
Tetrahedron Letters **1964** (46), 3437

226 F. Stitt, G.F. Bailey, G.B. Coppinger, T.W. Campbell
J. Am. Chem. Soc. **76**, 3642 (1954)

227 B. Ursin
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1980

228 W.B. Mors, O.R. Gottlieb, C. Djerassi
J. Am. Chem. Soc. **79**, 4507 (1957)

229 K. Yamada
Bull. Chem. Soc. Jpn. **35** (8), 1323 (1962)

230 S.-F. Tau, K.-P. Ang, H. Jayachandran
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 **1983** (4), 471

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Ralf Kaufmann
geboren am	4. 1. 1961
in	Rheinhausen, jetzt Duisburg
Eltern	Franz Kaufmann und Martha Kaufmann geb. Langowski
Staatsangehörigkeit	deutsch
Konfession	römisch-katholisch
Familienstand	ledig

Ausbildungsdaten

Schulausbildung

1966 - 1970	Städt. Kath. Grundschule Rheinhausen
1970 - 1979	Städt. math.-nat. Gymnasium Rheinhausen - Abschluß : Abitur

Studium

1979	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Düsseldorf
1979 - 1982	Grundstudium - Abschluß : Vordiplom
1982 - 1984	Hauptstudium
1984 - 1985	Diplomarbeit - Thema : "Zur Kinetik der Cumalinsäure-Solvolyse" - Lehrstuhl : Institut für Phys. Chem. I - Betreuer : Prof. Dr. H.-H. Perkampus
1985	Studienabschluß : Diplom
1985 - 1987	Doktorarbeit - Thema : "Kinetische Untersuchungen zur alkalischen Solvolyse des α-Pyrons und einiger Derivate mittels eines computergesteuerten Diodenarray-UV-Spektrometers" - Lehrstuhl : Institut für Phys. Chem. I - Betreuer : Prof. Dr. H.-H. Perkampus

Beschäftigungen

1984 - 1985	studentische Hilfskraft
1985	wissenschaftliche Hilfskraft
1985 - 1987	wissenschaftlicher Angestellter

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606